

1970

W. Dulles

ÜBER DIE SPEKTREN VON SCHWERMETALLZENTREN
IN ALKALIHALOGENIDKRISTALLEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Wolfgang Dultz
aus Berlin

Frankfurt am Main

1970

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Professor Dr. G.Schneider

Erster Berichterstatter: Professor Dr.W.Gebhardt

Zweiter Berichterstatter: Professor Dr.W.Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 5.Juni 1970



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	4
2. Experimenteller Teil	7
2.1 Die Meßanordnung	7
2.11 Der optische Strahlengang	7
2.12 Der Druckkryostat	8
2.13 Das Registriersystem	9
2.2 Kristalle	10
2.3 Meßmethode und Auswertung	11
3. Meßergebnisse	13
4. Theoretische Betrachtungen	21
4.1 Der Hamiltonoperator	21
4.11 Born-Oppenheimer-Näherung	21
4.12 Die Elektron-Gitterwechselwirkung eines Störions im Kristall	23
4.13 Die Elektron-Gitterwechselwirkung bei der Anwesenheit äußerer el- astischer Spannungsfelder	25
4.2 Die Spin-Bahn-Kopplung	27
4.21 Die Anisotropie der Spin-Bahn-Kopplung in äußeren Feldern	27
4.22 Die Größenordnung der Änderung der Spin-Bahn-Kopplung unter äußeren Feldern	30
4.23 Die Spin-Bahn-Kopplung bei Anwesen- heit kovalenter Bindungen	33
4.24 Systeme, die Druckeffekte an der Spin-Bahn-Kopplung erwarten lassen	35
5. Störionen mit der Elektronenkonfiguration ns^2 im Grundzustand	37
5.1 Die Energieterme	37
5.2 Die Störung der Konfiguration ns^2 im Kristallfeld unter achsialem Druck	40
5.21 Die Änderung der Übergangswahrschein- lichkeit	40
5.22 Die Berechnung der Druckaufspaltung und der Änderung der höheren Banden- momente	44

	Seite
5.3 Diskussion und Vergleich der theoretischen Voraussagen mit dem Experiment	47
5.4 Die Energieflächen der Elektronenkonfiguration ns^2 und nsp in der Born-Oppenheimer-Näherung	57
5.5 Das Störzentrum im Molekülbild	65
5.6 Die B-Bande	72
6. Vergleich der Wirkung äußerer elastischer und elektrischer Felder auf die Elektronenhülle von Störionen	74
7. Störionen mit der Elektronenkonfiguration nd^{10} im Grundzustand	77
7.1 Die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit	77
7.2 Die Oszillatorenstärke von Off-center induzierten Absorptionsbanden unter äußeren elektrischen und elastischen Feldern	83
7.21 Druckeffekte durch Änderung des mittleren Abstandes des Störions vom Zentrum	84
7.22 Druckeffekte durch Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit von Potentialmulden	91
7.3 Vergleich mit den Experimenten	98
7.31 $KCl:Ag^+$	99
7.32 $NaCl:Cu^+$	101
7.33 $KCl:Cu^+$	108
7.4 $KCl:Ag^+$ als Beispiel für das Molekülbild eines Störions im Ionenkristall	114
8. Ausblick	126
9. Zusammenfassung	127
10. Literaturverzeichnis	128



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0027

1. Einleitung

Farb- und Lichterscheinungen an Nichtleiterkristallen, die mit Spuren von Schwermetallen verunreinigt sind, gehören zu den physikalischen Phänomenen, die den Menschen von je her in ihren Bann gezogen haben. Wer empfindet nicht die Faszination, die von den natürlichen Edelsteinen mit ihrer Farbenpracht und der regelmäßigen Vielfalt ihrer Formen ausgeht und wurde nicht von dem düsteren Nachleuchten von grobkristallinem Bariumsulfid mit etwas Wismut - dem Bologneser Leuchtsteinchen - wie bereits Goethe⁽¹⁾ beeindruckt!

Die physikalische Analyse solcher Schwermetallzentren wird durch die hohe Symmetrie der Kristallmatrix erleichtert. Die relativ kleine Wechselwirkung der relevanten Störionen-terme mit den Bandzuständen des Kristalls sowie ihr geringer Entartungsgrad und ihr großer energetischer Abstand machen die Systeme zu Paradebeispielen für die Störungsrechnung. Von ersten Prinzipien her angelegte quantitative Berechnungen liefern allerdings bisher keine voll befriedigende Erklärung aller experimenteller Daten. Der allgemeine Hamiltonoperator ist so kompliziert und die Anzahl der experimentellen Daten im Vergleich zur Fülle der Parameter so gering, daß eine umfassende Berechnung zur Zeit nicht möglich ist.

Wir untersuchen in dieser Arbeit die Wechselwirkung der Elektronenhülle eines Störions mit elastischen Verzerrungen des umliegenden Kristalls, indem wir die lokale Symmetrie der Störstelle durch elastische Verspannungen des ganzen Kristalls erniedrigen und den Effekt auf die UV-Absorptionsbanden des Zentrums verfolgen. Messungen der Absorptionsbanden unter achsialem Druck sind bisher hauptsächlich am F-Zentrum in Alkalihalogenidkristallen ausgeführt worden⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾. Elektrische Dipolübergänge, die erst durch statische oder dynamische Gitterverzerrungen möglich gemacht werden, sind besonders geeignet die Elektron-Gitterwechselwirkung zu studieren, da die Oszillatorenstärke dieser Übergänge empfindlich vom Kristallfeld an der Störstelle abhängt. Die niederenergetischen Übergänge an Cu^+ oder Ag^+ Ionen auf Kationenplätzen

in Alkalihalogenidkristallen werden z.B. durch Verzerrungen ungerader Parität erlaubt gemacht und lassen sich durch Aufheben der Inversionssymmetrie an der Störstelle leicht beeinflussen. Da die normale Temperaturbewegung der Gitterbausteine solche Verzerrungen verursacht und die Amplitude der Gitterschwingungen stark temperaturabhängig ist, kann bereits aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden auf das lokale Potential der Störstelle geschlossen werden⁽⁷⁾. Achsialer Druck besitzt gerade Parität, sein Einfluß auf die Oszillatorenstärke der UV-Banden gibt daher Aufschluß über die anharmonische Wechselwirkung von Verzerrungen gerader und ungerader Parität. Aus der Druckaufspaltung der Absorptionsbanden kann zudem die direkte Wechselwirkung von Verzerrungen gerader Parität mit der Elektronenhülle des Defektes bestimmt werden. Wir sind somit in der Lage, sowohl die in der Verzerrung linearen Glieder als auch die Wechselwirkungsglieder zwischen lokalen Verzerrungen verschiedener Parität im Hamiltonoperator zu untersuchen.

Bei Tl^+ und In^+ Ionen in Alkalihalogenidkristallen treten im angeregten Zustand starke Gitterverzerrungen auf, die durch den Jahn-Tellereffekt verursacht werden. Diese Verzerrungen gerader Parität können durch achsialen Druck so verändert werden, daß aus den Druckaufspaltungen der UV-Banden die Art der Jahn-Tellerverzerrung bestimmt werden kann. Die unter achsialem Druck veränderliche Oszillatorenstärke der A-Bande in $KCl:In^+$ weist darauf hin, daß die Spin-Bahn-Kopplung von äußeren Feldern abhängig ist, und ermöglicht eine sorgfältige Untersuchung dieses neuartigen Effektes. Bei der B-Bande wird theoretisch eine quadratische Abhängigkeit der Oszillatorenstärke vom äußeren Druck erwartet. Somit sind auch bei Tl^+ und In^+ dotierten Alkalihalogeniden die höheren Entwicklungsglieder der Elektron - Gitterwechselwirkung durch Druckmessungen zugänglich.

Zur Interpretation der Druckeffekte muß die räumliche Verteilung der Elektronendichten der verschiedenen Energieteile am Störion bekannt sein. Wir sehen uns gezwungen, die Kristallfeldnäherung des Störions im Kristall zu verlassen und die Ligandenfeldtheorie zur Erklärung der UV-Spektren heranzuziehen. Ein Molekülmodell für das Störion und seine

nächsten Nachbarn führt zum Verständnis des umfangreichen Datenmaterials und ermöglicht neue Aussagen über die mikroskopischen Eigenschaften des Störzentrums.

2. Experimenteller Teil

2.1 Die Meßanordnung

Die Meßapparatur besteht aus drei verschiedenen Teilen, deren betriebssichere Konstruktion das Durchmessen einer größeren Zahl verschiedener Systeme ermöglichte.

2.11 Der optische Strahlengang

Als Beleuchtungsquelle benutzen wir im Bereich von 3,5 eV bis 6 eV eine wassergekühlte Niederdruckwasserstofflampe H der Firma Kern (WHS-200) Abb.1. Der Brennfleck dieser Lampe wird mit einer Suprasillinse auf den Eintrittsspalt des

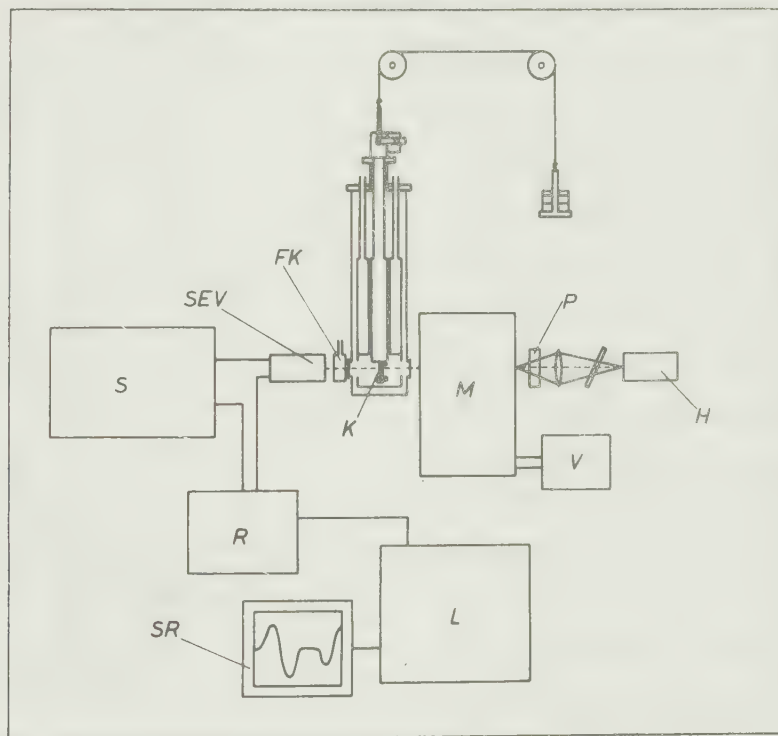


Abb.1 Meßanordnung

Quarzmonochromators M (Zeiss M4 QIII) abgebildet. Der rotierende Polarisator (Polacoat PL 40) steht direkt vor dem Eintrittsspalt. Er wird mit einem Synchronmotor über einen Treibriemen auf eine Umdrehungsfrequenz von 55 Hz gebracht. Der Polarisationsgrad des Monochromators wird mit einer Fresnelschen Platte (direkt hinter der Wasserstofflampe) kompensiert. Der Wellen-

längenvorschub geschieht kontinuierlich durch einen Synchronmotor mit Regelgetriebe. Das schwach divergente Lichtbündel aus dem Austrittsspalt des Monochromators fällt durch 1 mm starke Suprasilfenster direkt auf den Kristall K im Kryostaten. Zwischen Kristall und Sekundärelektronenvervielfacher SEV(EMI 9558 QB) steht eine 3 cm Filterküvette FK mit Suprasilfenstern, um durch geeignete Filterflüssigkeiten Emissionslicht des Kristalls zu absorbieren. Im Allgemeinen wurden NiSO_4 -Lösungen oder CoSO_4 -Lösungen oder Gemische dieser Lösungen verwendet.

2.12 Der Druckkryostat

Der Kristall befindet sich im Vakuum und wird über Indiumfolien thermisch an den Innentank (Abb.2) angekoppelt.

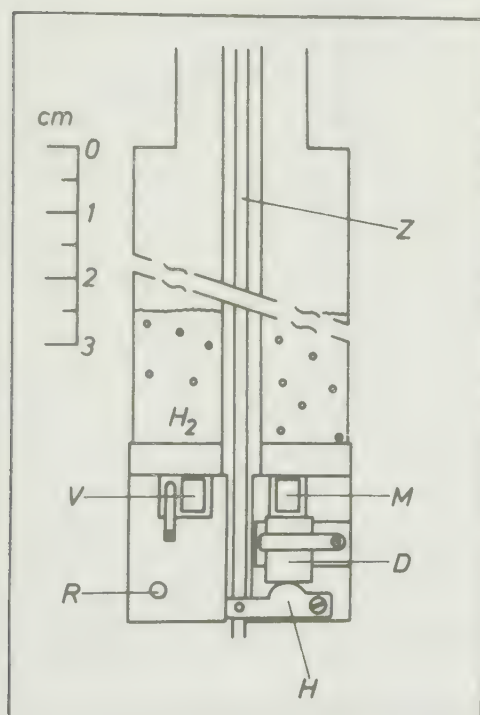


Abb.2 Innentank und Kristallhalter

Ein Druckstempel D aus Stahl drückt den Kristall vor dem Meßfenster M achsial zusammen. Um die mechanische Belastung des Kryostaten zu verringern, wird die Druckkraft durch den Hebel H etwa verdreifacht. Die Zugstange aus Stahl überträgt die äußere Zugkraft auf das Hebelsystem am Kristallhalter. Die Vakuumdurchführung der Zugstange wird von uns mit Hilfe einer Drehdurchführung (Abb.3) verwirklicht. Die Achse A wird mit zwei O-Ringen abgedichtet in das Vakuum eingeführt. Der innere Hebel H_1 und der äußere Hebel H_2 haben gleiche Länge und sind auf der Achse fest verkeilt. Das Einfüllen des

Kältemittels erfolgt über die Stutzen S_1 , der Zug über ein Rollwerk mit Gewichten Abb.1. Die Drehdurchführung ist zwar etwas aufwendig, hat jedoch gegenüber Balg⁽³⁾- und Schliffdichtungen⁽⁴⁾ den Vorzug kleinster Reibung, sicherer Abdichtung und größter

Reproduzierbarkeit. Der Inneneinsatz Abb.2 wird durch flüssigen Stickstoff abgeschirmt und kann ohne weiteres mit flüssigem Wasserstoff bis 21°K abgekühlt werden (Abb.1).

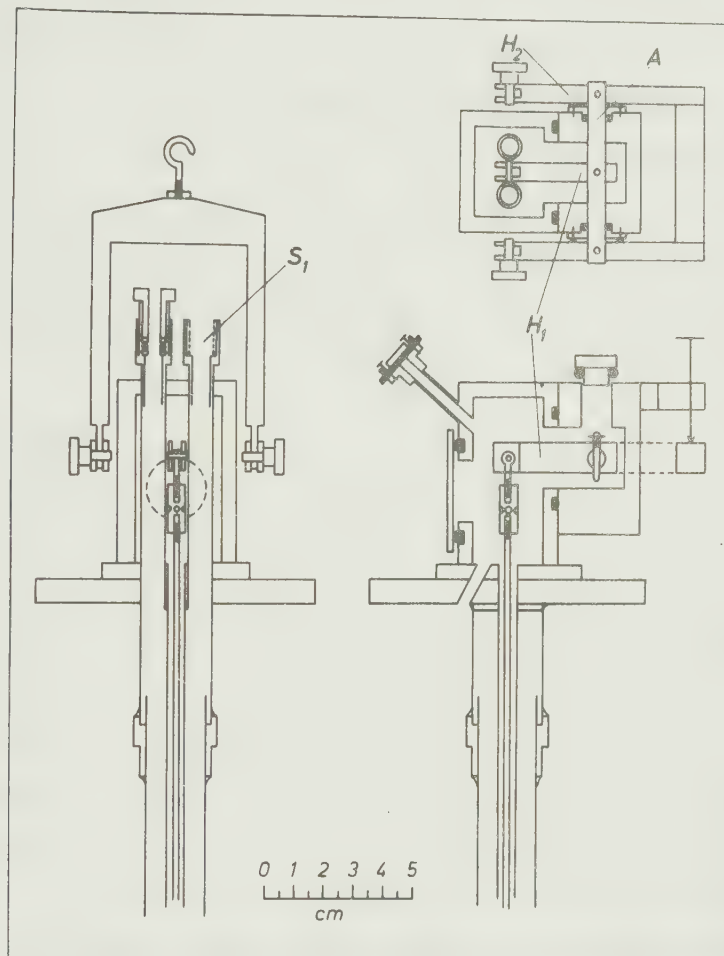


Abb.3 Drehdurchführung

2.13 Das Registriersystem

Die Spannung am Arbeitswiderstand des Sekundärelektronenvervielfachers SEV wird einem Regelkreis R Abb.1 zugeführt, der die Spannungsversorgung S für den SEV so steuert, daß der Gleichspannungsanteil am Arbeitswiderstand eine Konstante ist. Der Wechselspannungsanteil von 110 Hz wird mit dem phasenempfindlichen Verstärker L gemessen. Als Reverenzsignal für den Verstärker L dient der zerhackte Gleichstrom, den eine Photozelle am rotierenden Polarisator bei periodischer Abdeckung liefert. Das Ausgangssignal am Verstärker L wird auf dem Schreiber S beim Verändern der Wellenlänge kon-

tinuierlich aufgezeichnet. Um eine Zuordnung von Wellenlänge und Schreibersignal zu erhalten, werden während der Messung mit einer Morsetaste Wellenlängenmarken auf dem Schreiberstreifen angebracht.

Die Apparatur überstreicht kontinuierlich größere Energiebereiche und ermöglicht es daher, ganze Bandensysteme in kurzer Zeit durchzumessen. Ohne Präparation des Meßkristalls dauert eine Messung etwa 3 Stunden. Die wesentlichen Vorteile gegenüber früheren Druckapparaturen sind erstens die kontinuierliche Meßmethode⁺⁾ und zweitens die Drehdurchführung Abb. 3 für die Zugkraft. Die Anlage ist als Standardapparatur einzusetzen und braucht kaum gewartet zu werden.

2.2 Kristalle

Die Kristalle werden nach Kyropoulos⁽⁵⁾ unter Schutzgas aus der Schmelze gezogen. Bei In^+ dotierten Kristallen muß auf das Zuchtverfahren nach Bridgeman zurückgegriffen werden, da sich nur so höhere Konzentrationen der leicht verdampfbaren Indiumhalogenide in die Kristalle einbauen lassen. Die Dotierungen schwanken zwischen 10^{-2} Mol-% bei Tl^+ dotierten Kristallen, bis zu einigen Mol-% bei Cu^+ und Ag^+ dotierten Kristallen. Als Ausgangssubstanz wird p.a. Material der Firma Merck (Darmstadt) verwendet. In die Meßapparatur können $7 \times 5 \times 1$ mm große Kristallblättchen eingebaut werden, die eine Absorptionskonstante von etwa $K = 2,3 \text{ mm}^{-1}$ haben sollen. Beim KJ:Tl^+ ist die Eigenabsorption des Wirtskristalls im Bereich der C-Bande bereits von dieser Größenordnung. Daher wird ein KJ:Tl^+ Blättchen von nur 0,2 mm Dicke und der gewünschten Absorption in der C-Bande gleichzeitig mit einer 1,5 mm dicken gleich großen KCl-Scheibe ohne Dotierung in den Druckmechanismus eingespannt und gemessen. Da der Druck auf das KJ:Tl^+ Blättchen unbekannt ist, wird die A- und die C-Bande gleichzeitig gemessen und der Druckeffekt in der C-Bande an den bekannten⁽³⁾ der A-Bande angepaßt.

⁺⁾ Herrn Vogel bin ich für die Konstruktion des Regelgerätes R außerordentlich dankbar.

Für Druckmessungen, bei denen die Druckachse parallel zur $[011]$ -Kristallrichtung lag, wurde stets eine Spaltfläche für die optische Durchsicht verwendet. Bei Druck in $[111]$ -Richtung werden die optischen Flächen mit Tonerde poliert. Um eine statistische Verteilung der Dotierung zu erhalten, werden die Kristalle vor der Messung einige Minuten bis 50°C unter den Schmelzpunkt erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt.

2.3 Meßmethode und Auswertung

Die auffallende Lichtintensität J_0 sinkt in einem Kristall mit der Absorptionskonstanten K auf den Wert J (2.1) ab.

$$(2.1) \quad J = J_0 e^{-Kd}$$

Bei kleinen Änderungen von K erhält man für die relative Änderung von J :

$$(2.2) \quad \frac{\Delta J}{J} = -\Delta K \cdot d$$

Bei größeren Änderungen von K ist (2.2) durch (2.3) zu ersetzen⁽⁶⁾

$$(2.3) \quad \frac{\Delta J}{J} = e^{-\Delta K d} - 1$$

Um die relative Änderung $\frac{\Delta K}{K}$ der Absorptionskonstanten K zu bestimmen, muß also außer ΔJ und J auch die Absorption selbst gemessen werden. Da im allgemeinen $\frac{\Delta K}{K}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie E interessiert, mißt man zunächst $K(E)$ im konventionellen Verfahren mit Vergleichsstrahlengang. Wir führen diese Absorptionsmessung punktweise in unserem Druckkryostaten aus, indem wir zur Bestimmung von J_0 den Kryostaten seitlich verschieben bis das Vergleichsfenster V (Abb. 2) mit dem Vergleichskristall im Strahlengang liegt. ΔK wird gemessen, indem ΔJ bei konstantem J im gesamten Energiebereich kontinuierlich aufgezeichnet wird. J wurde ursprünglich durch Veränderung der Spaltbreite am Monochromator konstant gehalten, jetzt regeln wir die Spannung am SEV und halten den SEV-Strom konstant.

Rotiert ein Polarisator vor einem Kristall unter achsialem Druck, so erhält man hinter dem Kristall die Lichtintensität

$$(2.4) \quad I = (I_{||} + \frac{\alpha}{2} I_{\perp}) \cos^2 \omega t + (I_{\perp} + \frac{\alpha}{2} I_{||}) \sin^2 \omega t$$

$I_{||}(I_{\perp})$ ist die durchgelassene Intensität des Kristalls für Licht mit der entsprechenden Polarisationsrichtung zur Druckachse, α ist der Prozentsatz an Intensität, den zwei Polarisatoren in gekreuzter Stellung im Vergleich zur Parallelstellung durchlassen. Aus (2.4) folgt für das Verhältnis $\frac{W}{G}$ von Wechsel- und Gleichstromamplitude am Sekundärelektronenvervielfacher

$$(2.5) \quad \frac{W}{G} = \frac{(1 - \frac{\alpha}{2})}{(1 + \frac{\alpha}{2})} \cdot \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} \approx \frac{(1 - \frac{\alpha}{2})}{(1 + \frac{\alpha}{2})} \cdot \frac{I_{||} - I_{\perp}}{2I} \quad \text{für } I \approx I_{||} \approx I_{\perp}$$

Jeder Meßwert ist mit dem wellenlängenabhängigen Korrekturfaktor $2(1 + \frac{\alpha}{2}) / (1 - \frac{\alpha}{2})$ zu multiplizieren. Zur Eichung des Schreiberausschlags wird der Kristall durch einen festen Polarisator ersetzt. Man erhält analog zu (2.5)

$$(2.6) \quad \frac{W_0}{G_0} = \frac{(1 - \frac{\alpha}{2})^2}{(1 + \frac{\alpha}{2})^2}$$

Aus (2.5) und (2.6) bestimmt man $\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I}$ und damit ΔK (2.2).

Um den Druckabfall durch Reibung an der Drehdurchführung zu bestimmen, messen wir bei mehreren Drücken $P_n, n=1, 2, \dots, 6$, und bestimmen die beste Gerade (kleinstes Fehlerquadrat), die durch alle Meßpunkte $\Delta K(P_n)$ geht. Ihr Schnittpunkt mit der P-Achse bestimmt den Druckverlust durch Reibung und definiert den neuen Drucknullpunkt.

Durch das kontinuierliche Meßverfahren erhalten wir sehr viele Meßpunkte über eine Bande, die alle bezüglich der Polarisatorcharakteristik korrigiert und über den Druck gemittelt werden müssen. Alle diese Schritte, einschließlich der numerischen Integration werden mit Hilfe eines Rechenprogramms (Fortran IV) erledigt. Die entgeltigen $\Delta K(E)$ -Werte werden für den Druck von 100 atm berechnet und graphisch mit Hilfe eines Programms dargestellt. Dieses Auswerteverfahren mit einer großen Rechenmaschine reduziert die Auswertung einer Messung auf das Lochen der Datenkarten (1/4 Stunde) und ermöglicht überhaupt erst den routinemäßigen Einsatz der Apparatur.

3. Meßergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind jeweils die Absorptionsbanden im oberen Teil sowie die Änderung dieser Banden unter achsialem Druck im unteren Teil des Bildes angegeben. Dabei ist ΔK als die Differenz $K_{\parallel} - K_{\perp}$ der Absorptionskonstanten K für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Druckachse polarisiert ist, definiert. Die Einstrahlrichtung ist für die Druckachsenrichtung P $[011]$ stets die $[100]$ -Richtung.

Im KBr:Tl^+ spalten A- und C-Bande unter achsialem Druck auf, ohne ihre Oszillatorenstärke dabei merklich zu ändern. Die Aufspaltung hat bei der C-Bande stets das entgegengesetzte Vorzeichen der A-Banden aufspaltung. Das Vorzeichen der Aufspaltung einer Bande für die beiden Druckachsenrichtungen P $[001]$ und P $[011]$ ist verschieden. Trotz sorgfältiger Beobachtung bei kleiner Spaltbreite konnte an keiner Bande eine Feinstruktur des Druckeffektes beobachtet werden. Bei 78°K sowie in KJ:Tl^+ bei 23°K erhält man qualitativ das gleiche Aufspaltungsbild. Um die Aufspaltungsverhältnisse von A- und C-Bande möglichst genau bestimmen zu können, wurde die Druckänderung der beiden Banden im KBr:Tl^+ und im KJ:Tl^+ während einer Messung an der gleichen Probe bestimmt.

Bei KCl:In^+ (Abb. 5) war dieses wegen zu großer Absorptionsunterschiede der A- und C-Bande nicht mehr möglich. Die Maßstabsänderung ist in der Abbildung angedeutet. Im Gegensatz zum KBr:Tl^+ und KJ:Tl^+ (3) zeigt die A-Bande im KCl:In^+ unter Druck eine deutliche Änderung der Oszillatorenstärke mit charakteristischem Vorzeichen. Bei der C-Bande findet man diesen Effekt nicht. Es ist auffallend, daß sich die Jahn-Teller-Aufspaltung der A-Bande nicht im Druckeffekt widerspiegelt. Der Effekt ΔK ähnelt vollkommen dem der gaußkurvenförmigen A-Bande im KBr:Tl^+ (Abb. 4). Der Druckeffekt an der kleinen Bande bei 5 eV konnte für P $[011]$ nicht gemessen werden.

Die UV-Banden im NaCl:Cu^+ (Abb. 6) zeigen nur eine Änderung der Oszillatorenstärke unter achsialem Druck. Der Effekt an der A-Bande weist auf eine Überlagerung zweier Komponenten in dieser Bande hin.

Im KCl:Ag^+ werden ebenfalls nur Oszillatorenstärkenänderungen der Banden beobachtet. Bei tiefen Temperaturen dreht sich ^{das} Vorzeichen des Effektes der A-Bande um; außerdem

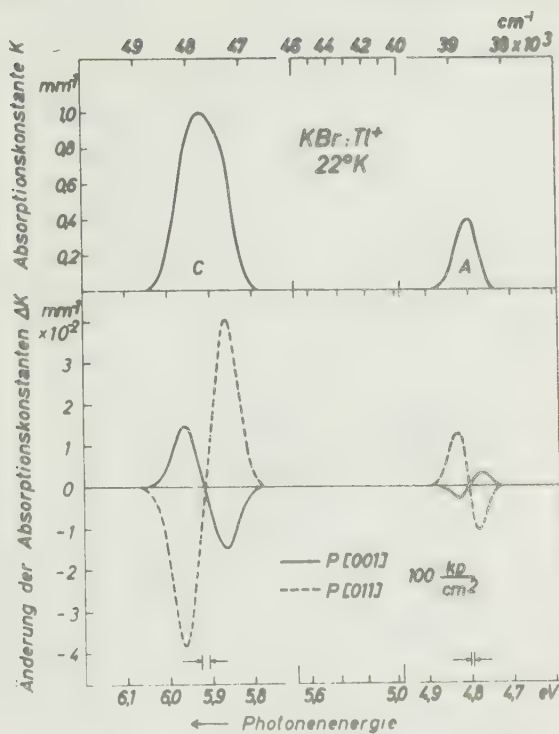
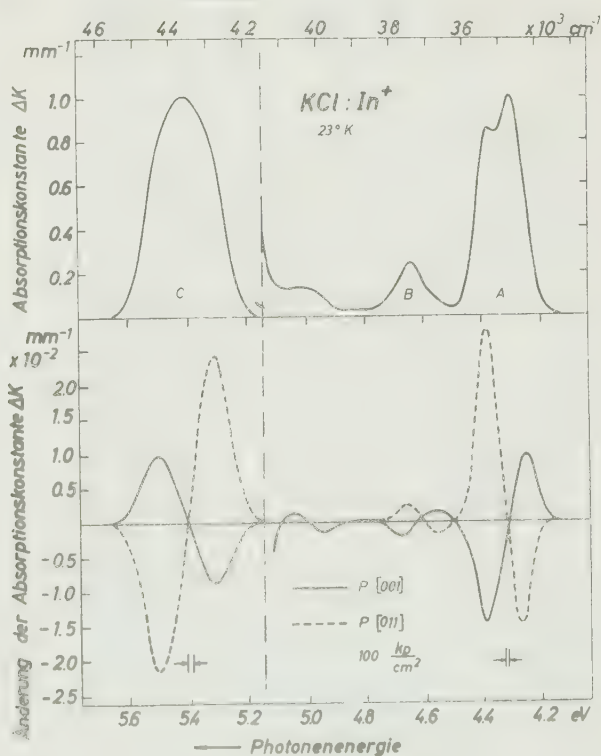


Abb.4. Änderung der Absorptionskonstanten in KBr:Tl^+ unter achsialem Druck

Abb.5. Änderung der Absorptionskonstanten in KCl:In^+ unter achsialem Druck



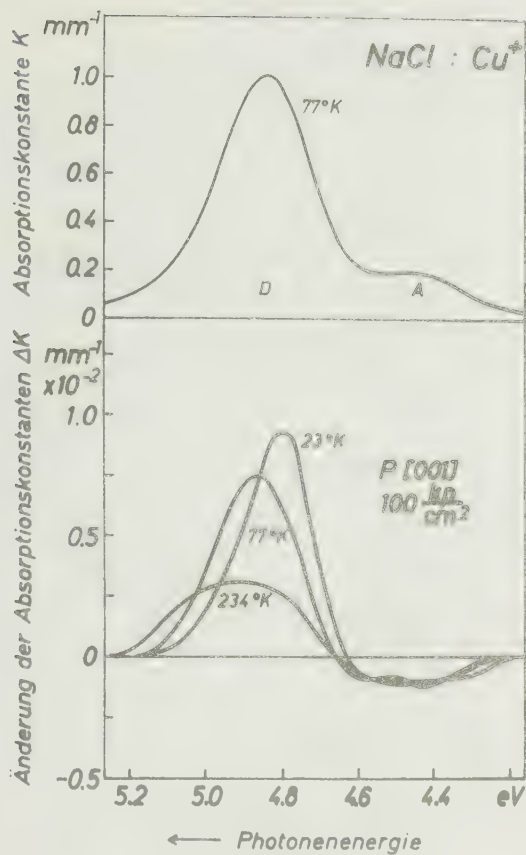
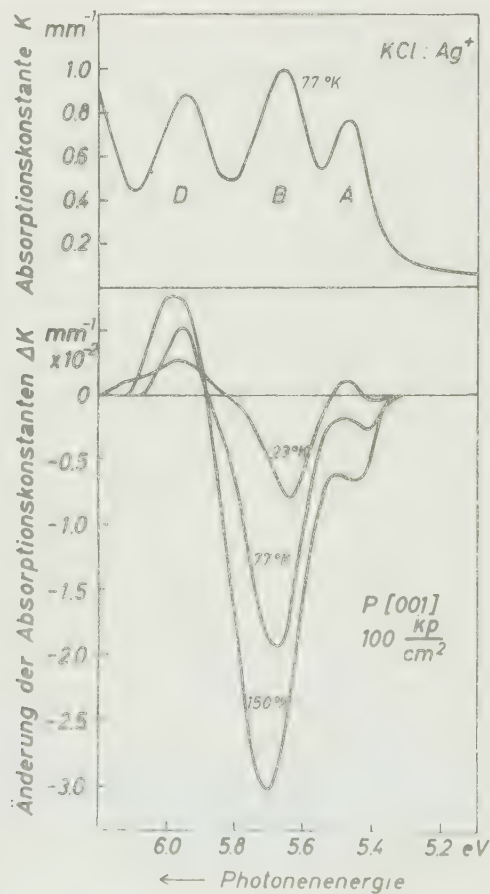


Abb.6. Änderung der Absorptionskonstanten in NaCl:Cu⁺ unter achsialem Druck

Abb.7. Änderung der Absorptionskonstanten in KCl:Ag⁺ unter achsialem Druck



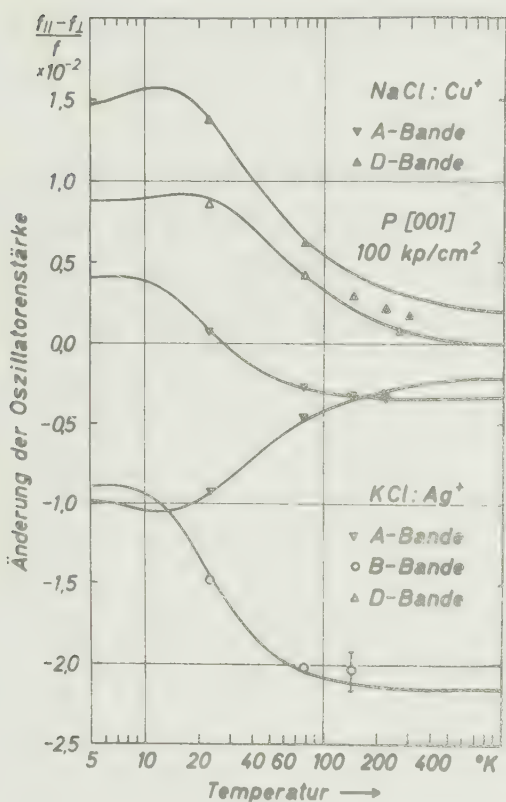


Abb.8. Relative Änderung der Oszillatorenstärke der UV-Banden im $NaCl:Cu^{+}$ und $KCl:Ag^{+}$ unter achsialem Druck

Abb.9. Änderung der Absorptionskonstanten in $KCl:Cu^{+}$ unter achsialem Druck

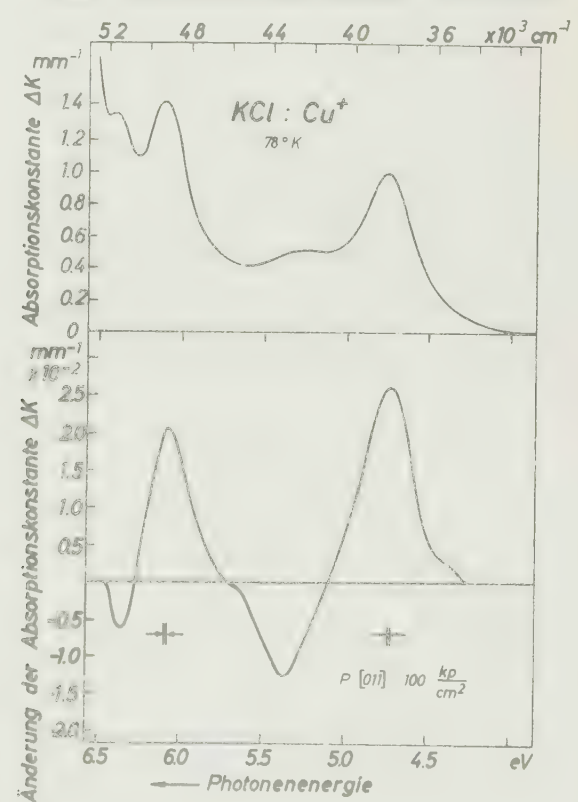


Abb.10. Temperaturabhängigkeit des Druckeffektes der Oszillatorenstärke für die Bande bei 4,7 eV in KCl:Cu⁺

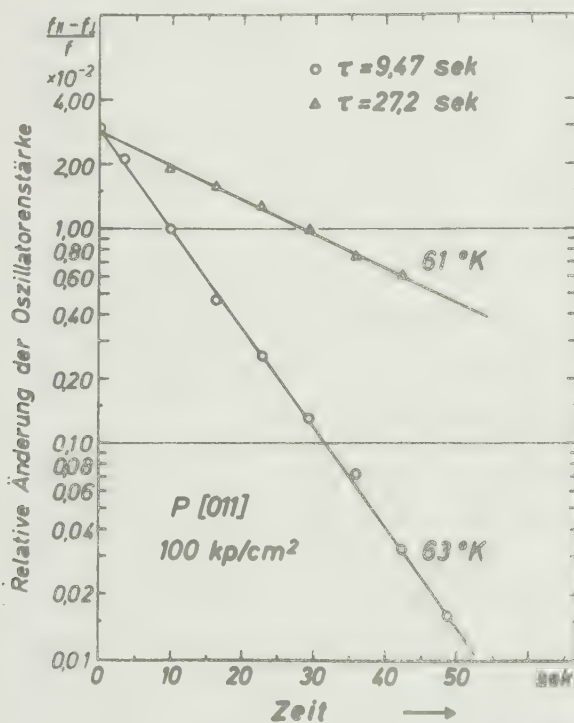
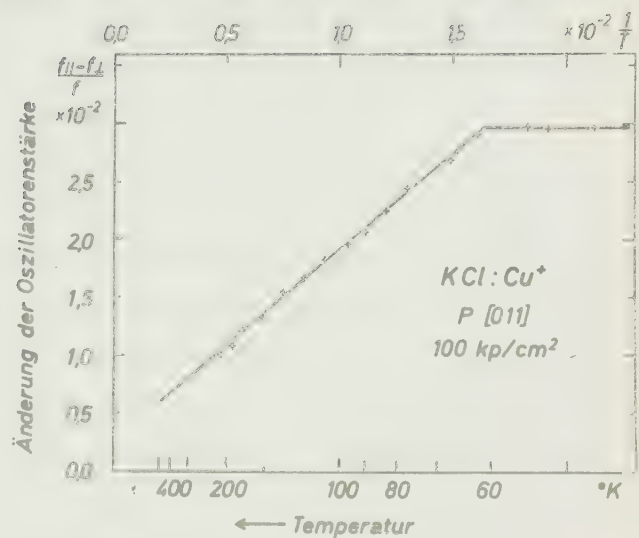


Abb.11. Zeitabhängigkeit des Druckeffektes der Oszillatorenstärke für die Bande bei 4,7 eV in KCl:Cu⁺

kann der Druckeffekt der vorgelagerten A'-Bänder (Abb.33) beobachtet werden. Oberhalb von 150°K wird die Absorptionskonstante der Bänder sehr groß und die Bänder überlappen so stark, daß eine sinnvolle Trennung des Effektes für die einzelnen Bänder nicht mehr möglich ist (Abb.33).

In Abb.8 ist die relative Änderung der Oszillatorenstärke der Bänder im NaCl:Cu⁺ und im KCl:Ag⁺ gegen die Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke selbst wurde den Messungen von Fußgänger⁽⁷⁾ entnommen. Die eingeleichneten Kurven stellen die Anpassung der Theorie von Kapitel 7 an die Experimente dar. Für die Druckachsenrichtung P[011] konnte weder im NaCl:Cu⁺ noch im KCl:Ag⁺ ein Druckeffekt gefunden werden.

Beim KCl:Cu⁺ konnte nur für Druck in [011]-Richtung nicht aber für P[001] ein Effekt beobachtet werden (Abb.9). Die relative Änderung der Oszillatorenstärke der Bänder bei 4,7 eV mit der Temperatur zeigt Abb.10. Da die Bänder stark überlappen, ist die nahezu temperaturunabhängige Oszillatorenstärke f dieser Bänder etwas unsicher⁽⁷⁾. In Abb.10 wurde der Effekt kontinuierlich mit absinkender Temperatur bei angelegtem Druck gemessen. Oberhalb von 65°K ist $\frac{\Delta f}{f}$ proportional $\frac{1}{T}$ unterhalb aber konstant. Zwischen 60°K und 65°K benötigt das System bei plötzlichen Druckänderungen mehrere Sekunden bis der Dichroismus der Absorptionsbänder einen Gleichgewichtswert erreicht. In Abb.11 wurde $\frac{\Delta f}{f}$ bei zwei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit nach einer plötzlichen Entlastung des Kristalls aufgetragen. Je tiefer die Temperatur ist, um so langsamer stellt sich das Gleichgewicht ein. Die Einstellzeit der Meßapparatur beträgt nur etwa 1/4 Sekunde.

Zur Auswertung der Meßkurven wurden die Momentenintegrale⁽⁸⁾ gebildet. Ist K(E) die Absorptionskonstante, so sind die Bandenmomente folgendermaßen definiert:

$$M_0 = C \int \frac{K(E)}{E} dE$$

$$(3.1) \quad M_1 = \bar{E} = \frac{C}{M_0} \int K(E) dE$$

$$M_n = \frac{C}{M_0} \int K(E) (E - \bar{E})^n dE$$

Dabei ist C eine durch atomare Größen gegebene Konstante. Die Änderung der Bandenmomente unter äußeren Feldern wird durch

die Gleichungen (3.2) beschrieben :

$$(3.2) \quad \Delta M_0 = C \int \frac{\Delta K(E)}{E} dE ; \quad \Delta K \equiv K_{II} - K_I$$

$$\Delta M_1 = \Delta \bar{E} = \frac{C}{M_0} \int \Delta K(E) dE - M_0 \cdot \frac{\Delta M_0}{M_0} = \frac{C}{M_0} \int \frac{(E - \bar{E})}{E} \Delta K(E) dE$$

Die Integration erfolgt numerisch nach der Simpsonregel.

Die Momentenänderungen der verschiedenen Absorptionsbanden der gemessenen Systeme sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Verhältnisse der A- und G-Banden aufspaltung für Tl^+ und In^+ sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Bande	T	P [001] [eV]	P [011] [eV]
$\Delta \bar{E}_A$	22°K	$-0,28 \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	$+1,07 \pm 0,10 \cdot 10^{-3}$
	78°K	$-0,21 \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$+0,36 \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \bar{E}_C$	22°K	$+0,54 \pm 0,04 \cdot 10^{-3}$	$-2,05 \pm 0,20 \cdot 10^{-3}$
	78°K	$+0,42 \pm 0,04 \cdot 10^{-3}$	$-1,89 \pm 0,19 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 1. Änderung des ersten Momentes von A- und G-Bande im KBr: Tl^+ bei einem axialen Druck von 100 kp/cm²

Bande	T	P [001] [eV]	P [011] [eV]
$\Delta \bar{E}_A$	21°K	$-4,21 \cdot 10^{-4} +)$	$+18,4 \cdot 10^{-4} +)$
$\Delta \bar{E}_C$	22°K	$+4,43 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$-23,2 \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2. $\Delta \bar{E}$ von A- und G-Bande im KI: Tl^+ bei 100 kp/cm²
+) Referenz (3)

Bande	T	P [001] [eV]	P [011] [eV]
$\Delta \bar{E}_A$	22°K	$-0,83 \pm 0,08 \cdot 10^{-3}$	$+1,28 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \bar{E}_B$	22°K	$-0,49 \pm 0,08 \cdot 10^{-3}$	$+0,70 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \bar{E}_C$	22°K	$+0,91 \pm 0,09 \cdot 10^{-3}$	$-2,22 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3. $\Delta \bar{E}$ von A, B und C-Banden im KCl:In^+ bei 100 kp/cm^2

Bande	T	P [001]	P [011]
$\frac{\Delta M_0}{M_0}$	22°K	$-2,64 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$+6,30 \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4. Relative Änderung des nullten Momentes (Oszillatorenstärke) der A-Banden im KCl:In^+ bei 100 kp/cm^2

4. Theoretische Betrachtungen

4.1 Der Hamiltonoperator

4.11 Born-Oppenheimer-Näherung :

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist die Grundlage für alle quantenmechanischen Berechnungen an tiefen Störstellen in Kristallen und an Molekülen⁽⁹⁾. Die Spin-Bahn-Kopplung wird in Kapitel 4.2 behandelt.

Der Hamiltonoperator eines Systems von wechselwirkenden Atomen lautet :

$$(4.1) \quad H = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_l(R) + V_e(r) + V_{el}(r, R)$$

Der erste Term repräsentiert die kinetische Energie der Kerne, der zweite die der Elektronen; α (i) summiert über alle Kerne (Elektronen). R repräsentiert den Satz aller Kern-, r den aller Elektronenkoordinaten. V_l ist die potentielle Energie der Kernwechselwirkung, V_e die der Elektronenwechselwirkung und V_{el} die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Kernen, ohne die (4.1) separierbar ist. In der statischen Born-Oppenheimer-Näherung sieht man die Kernkoordinaten R zunächst als unveränderliche Parameter an; anschließend sucht man für jeden Parametersatz R , die Eigenfunktionen $\psi_n(r, R)$ und die Eigenwerte $E_n(R)$ von H (4.1) bezüglich der Elektronen auf. Zum Schluß werden die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängenden Elektronenenergien $E_n(R)$ als Beitrag zur potentiellen Energie V_{effektiv} der Kerne angesehen und die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Kernhamiltonoperators H_1^{BO} (4.2) berechnet.

$$(4.2) \quad H_1^{BO} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V_{\text{eff}}$$

$$(4.2a) \quad V_{\text{eff}} = V_l(R) + E_n(R)$$

Jeder elektronische Eigenwert $E_n(R)$ erzeugt also eine eigene Potentialfläche $V_{\text{eff}}^n(R)$ für die Kernbewegung. Eine Transformation der kartesischen Koordinaten R auf Normalkoordinaten Q ist üblich.

Die statische Näherung ist anwendbar, wenn die Bewegung der Elektronen so schnell ist, daß sie der Kernbewegung ohne merkliche Retardierung folgen können. Diese Bedingung wird wegen des großen Massenverhältnisses von Kern und Elektron solange erfüllt, als die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronentermen durch die Kernbewegung klein gegen den Abstand der Terme ist⁽¹⁰⁾. An den Schnittpunkten der Potentialblätter (4.2a) wird diese Bedingung sehr leicht verletzt, da alle bei der praktischen Berechnung vernachlässigten Wechselwirkungsterme H_{el} die Eigenfunktionen $\psi_n(r, R)$ zusätzlich mischen, und die Näherung damit an den Entartungspunkten (meist Stellen hoher Symmetrie) der Blätter zusammenbricht. Leider ist dieses gerade für eines der wichtigen Anwendungsgebiete der Näherung - die Berechnung der Absorptionsbandenform bei Jahn-Teller-verzerrten Systemen - der Fall. Trotzdem wird hier die statische Born-Oppenheimer-Näherung mit schönem Erfolg angewendet^(11,12). Wir werden in Kapitel 5.4 noch einmal auf dieses Problem zurückkommen und eine Vermutung zu seiner Auflösung äußern.

Auch nach der Parametrisierung hängt der Hamiltonoperator (4.1) noch von allen Koordinaten der Kerne und Elektronen im Kristall ab. Zur weiteren Vereinfachung muß nun untersucht werden, wie weit die Elektronenzustände des Störions mit den Bandzuständen des Kristalls wechselwirken d.h. in welchem Maße Elektronen der Störstelle dem gesamten Kristall angehören. Für den Fall flacher Störstellen oder bei hochangeregten Zuständen des Defektes mit hoher Wechselwirkung mit den Bändern, geht man von den Eigenfunktionen des idealen Kristalls aus und versucht den Defekt als kleine Störung zu berücksichtigen. Bei tiefen Störstellen ist die Wechselwirkung mit dem Kristall klein, die Elektronenzustände sind am Defekt lokalisiert und überlappen höchstens mit der näheren Umgebung. Es ist daher sinnvoll die Punktsymmetrie des Ortes der Störstelle als Ausgangspunkt zu benutzen und die Elektronenwellenfunktionen und Normalkoordinaten Q des gestörten Gitters nach ihrem Transformationsverhalten unter den Elementen dieser Punktgruppe zu klassifizieren. Die hohe Lokalisierung der Elektronen der tiefen Störstelle ermöglicht es, um den Defekt eine Kugel zu schlagen, die die nächsten oder auch die übernächsten Nach-

barn⁽¹³⁾ einschließt, und dann den Komplex in der Kugel getrennt vom Restkristall zu behandeln. Für den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators (4.1) mit den Kernlagen als Parametern ist dieses Verfahren vorzüglich und reduziert die Zahl der Elektronen auf die des Komplexes; die Ankopplung der Kernschwingungen des Komplexes an den Kristall verhindert jedoch die Lösung des Kernhamiltonoperators (4.2) für ein abgegrenztes Gebiet um die Störstelle ohne Berücksichtigung des Restkristalls. Man führt daher Symmetriekoordinaten $q_{\alpha i}$ des Komplexes ein, die nach irreduziblen Darstellungen Γ_{α} der Punktgruppe klassifiziert sind; i zählt die Basisfunktionen der einzelnen Darstellungen. Im Falle eines freien Moleküls gehen die $q_{\alpha i}$ bis auf die Massennormierung in die Normalkoordinaten des Komplexes über, im allgemeinen sind sie jedoch Linearkombinationen der Normalkoordinaten des gestörten Kristalls

$$(4.3) \quad q_{\alpha i} = \sum_{\ell} c_{\alpha i}(\ell) Q(\ell)$$

Jeder Verzerrung $q_{\alpha i}$ des Komplexes ist nicht wie im Falle des freien Moleküls eine Eigenfrequenz ω_{α} sondern nach Maßgabe der Koeffizienten $c_{\alpha i}(\ell)$ ein Frequenzspektrum $\omega_{\alpha}(\ell)$ zugeordnet. Für Eigenschwingungen des Kristalls, deren Amplitude am Defekt lokalisiert ist, besteht allerdings $\omega_{\alpha}(\ell)$ aus einer einzelnen schmalen Linie ω_{α} ; für alle übrigen Fälle kann der Symmetriekoordinate $q_{\alpha i}$ bestenfalls eine Schwerpunktsfrequenz ω_{α} zugeordnet werden.

4.12 Die Elektron-Gitterwechselwirkung eines Störions im Kristall

Durch das Einführen der Symmetriekoordinaten $q_{\alpha i}$ reduziert sich der Hamiltonoperator (4.1) des gesamten Kristalls auf den Hamiltonoperator (4.4) des Komplexes: Störstelle plus nähere Umgebung.

$$(4.4) \quad H = H_e + H_l + H_{el}$$

In der harmonischen Näherung kann H_l durch ein Gleichungssystem entkoppelter harmonischer Oszillatoren mit den effektiven Frequenzen ω_{α} und den effektiven Massen m_{α} beschrieben werden.

$$(4.5) \quad H_\ell = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,i} \left(\frac{p_{\alpha i}^2}{m_\alpha} + m_\alpha \omega_\alpha^2 q_{\alpha i}^2 \right); \quad p_{\alpha i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{\alpha i}}$$

Für allgemeine Potentiale V_1 erhält man

$$(4.6) \quad H_\ell = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,i} \frac{p_{\alpha i}^2}{m_\alpha} + V_\ell(q) = T_\ell + V_\ell(q)$$

q bezeichnet die Menge aller Symmetriekoordinaten $q_{\alpha i}$. Der Hamiltonoperator für das Elektronensystem in der Born-Oppenheimer-Näherung lautet daher

$$(4.7) \quad H_e^{BO} = H_e(r) + H_{el}(r, q)$$

Für das Kernsystem folgt mit (4.2) und (4.6)

$$(4.8) \quad \begin{aligned} H_\ell^{BO} &= H_\ell(q) + \langle H_e^{BO} \rangle_n \\ &= T_\ell + V_\ell(q) + \langle H_{el}(r, q) \rangle_n + \langle H_e(r) \rangle_n \end{aligned}$$

Der Erwartungswert von H_e hängt natürlich nicht von den Symmetriekoordinaten der Kerne ab.

Wir entwickeln das Wechselwirkungsglied $H_{el}(r, q)$ nach den Symmetriekoordinaten $q_{\alpha i}$ und zwar so, daß der Komplex für $q = 0$ die volle Symmetrie der Punktgruppe besitzt und sich im Gleichgewicht befindet. Für die volle Symmetrie des Kerngerüsts ist die Coulombwechselwirkung der Elektronen mit den Kernen damit in den Operator $H_e(r)$ (4.7) gesteckt. Außerdem verschwinden sämtliche Glieder mit ungerader Potenz in $q_{\alpha i}$ aus der Reihenentwicklung von V_1 (4.8). Man findet

$$(4.9) \quad H_{el} = \sum_{\alpha,i} V_{\alpha i}(r) q_{\alpha i} + \sum_{\alpha,i} \sum_{\beta,j} V_{\alpha i \beta j}(r) q_{\alpha i} q_{\beta j}$$

Bei Punktgruppen mit Inversionssymmetrie können die $q_{\alpha i}$ zusätzlich durch ihre Parität gekennzeichnet werden. Wir geben diese gegebenenfalls rechts oben als Index an. $V_{\alpha i}(r)$ transformiert sich wie $q_{\alpha i}$ d.h. wie die i -te Basisfunktion der irreduziblen Darstellung Γ_α . $V_{\alpha i \beta j}(r)$ und $q_{\alpha i} \times q_{\beta j}$ haben auch das gleiche Transformationsverhalten.

4.13 Die Elektron-Gitterwechselwirkung bei der Anwesenheit äußerer elastischer Spannungsfelder

Wird der Kristall durch den äußeren Druck P verzerrt, so verzerrt sich auch die Umgebung des Störzentrums nach Maßgabe der - leider unbekannten - lokalen Kraftkonstanten. Da jede Verzerrung des Komplexes auf die Symmetriekoordinaten projiziert werden kann und daher als Linearkombination der $q_{\alpha i}$ zu schreiben ist, erhält man für den Hamiltonoperator (4.7) des verzerrten Komplexes

$$(4.10) \quad q_{\alpha i} \rightarrow Q_{\alpha i} + Q_{\alpha i 0}$$

$$H_e^{B0}(P) = H_e(r) + H_{el}(r, Q + Q_0)$$

Der Kernhamiltonoperator (4.8) lautet dann

$$(4.11) \quad H_l^{B0}(P) = H_l(Q + Q_0) + \langle H_e^{B0}(P) \rangle$$

Unter $Q = (Q_{11}, Q_{12}, \dots, Q_{\alpha 1}, \dots)$ verstehen wir die dynamischen Verzerrungen, denen eine effektive Frequenz zugeordnet wird, unter $Q_0 = (Q_{110}, Q_{120}, \dots, Q_{\alpha 10}, \dots)$ die statischen Verzerrungen des Komplexes. Q_0 ist natürlich kein, im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung variierbarer Parameter wie Q . Der Hamiltonoperator des Elektronensystems lautet daher bei der Anwesenheit von statischen Verzerrungen unter Berücksichtigung von (4.9)

$$(4.12) \quad H_e^{B0}(P) = H_e(r) + \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i}(r) \{Q_{\alpha i} + Q_{\alpha i 0}\} \\ + \sum_{\alpha, i} \sum_{\beta, j} V_{\alpha i \beta j}(r) \{Q_{\alpha i} + Q_{\alpha i 0}\} \{Q_{\beta j} + Q_{\beta j 0}\}$$

Da die Kopplung des Komplexes an das Gitter von der Frequenz der Ionenauslenkung abhängen kann, sind die Koeffizienten $V_{\alpha i}(r)$ eine Funktion der Frequenz. Wir berücksichtigen diesen Effekt, indem wir die Schwerpunktsfrequenzen ω_α nicht aus den lokalen statischen Elastizitätskoeffizienten s_{ij} und den Ionenmassen bestimmen, sondern als freie Parameter behandeln. Der vom Druck verursachte lineare Term $V_{\text{ext}} = \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i}$ in (4.12) kann nach einer von Gebhardt und Maier angegebenen Methode⁽¹⁴⁾ für allgemeine Punktgruppen aus den Verschiebungen

der Ionenlagen bestimmt werden; für die Punktgruppe O_h erhält man speziell mit $Q_{\alpha i 0}(P) \equiv \delta Q_{\alpha i}(P)$

$$(4.13) \quad H_{\text{DRUCK}} = V_{\text{ext}}(r) = \sum_{\alpha, j} V_{\alpha j}(r) \delta Q_{\alpha j}(P)$$

Die $\delta Q_{\alpha j}$ hängen mit den lokalen Verzerrungen e_{ij} und dem nächsten Nachbarnabstand a über die Gleichungen (4.14) zusammen⁽¹⁵⁾

$$(4.14) \quad \begin{aligned} \delta Q_1 &= \frac{2a}{\sqrt{6}} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\ \delta Q_{31} &= \frac{a}{\sqrt{3}} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}) \\ \delta Q_{32} &= a (e_{xx} - e_{yy}) \end{aligned}$$

$$\delta Q_{51} = a e_{yz}; \quad \delta Q_{52} = a e_{xz}; \quad \delta Q_{53} = a e_{xy}$$

Drückt man die e_{ij} durch die lokalen Elastizitätskoeffizienten s_{kl} des Komplexes, den äußeren Druck P durch die Richtungskosinus (α, β, γ) der Druckachse aus, so erhält man⁽¹⁶⁾

$$(4.15) \quad \begin{aligned} \delta Q_1 &= -\frac{2a}{\sqrt{6}} \Delta_1 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) P \\ \delta Q_{31} &= -\frac{a}{\sqrt{3}} \Delta_3 (2\gamma^2 - \alpha^2 - \beta^2) P \\ \delta Q_{32} &= -a \Delta_3 (\alpha^2 - \beta^2) P \\ \delta Q_{51} &= -a \Delta_5 \beta \gamma P \\ \delta Q_{52} &= -a \Delta_5 \alpha \gamma P \\ \delta Q_{53} &= -a \Delta_5 \alpha \beta P \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \Delta_{11} + 2\Delta_{12} \\ \Delta_3 &= \Delta_{11} - \Delta_{12} \\ \Delta_5 &= \Delta_{44} \end{aligned}$$

Der Druckhamiltonoperator (4.13) ist wegen seiner einfachen Transformationseigenschaften besonders gut zur Erklärung der Winkelabhängigkeit von Effekten der Elektronenhülle eines Störzentrums unter achsialem Druck geeignet. In besonders anharmonischen Systemen müssen allerdings auch die höheren Glieder von (4.12) herangezogen werden.

4.2 Die Spin-Bahn-Kopplung

4.21 Die Anisotropie der Spin-Bahn-Kopplung in äußeren Feldern

Die Spin-Bahn-Kopplung liefert einen wesentlichen Beitrag zur Deutung der Energieterme sowie der Oszillatorenstärke multiplizitätsverbotener Übergänge bei Atomen und Ionen. Es handelt sich hierbei um die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls des Elektrons, die durch zwei verschiedene relativistische Effekte verursacht wird: der sogenannte Biot-Savart-Effekt rührt daher, daß ein sich im elektrischen Feld bewegendes Elektron mit seinem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ ein Magnetfeld spürt; die sogenannte Thomaspräzision des Elektrons halbiert diesen Korrekturterm⁽¹⁷⁾. Für ein Elektron mit dem Impuls $\vec{p}$ und dem Spin $\vec{s}$ im elektrischen Feld $\vec{E}$ erhält man ein Zusatzglied zum Hamiltonoperator: den Spin-Bahn-Kopplungsterm H_{SO} . Bei Mehrelektronensystemen vernachlässigt man die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dem Bahndrehimpuls anderer Elektronen⁽¹⁸⁾ und erhält:

$$(4.16) \quad H_{SO} = \frac{e\hbar}{2mc^2} \sum_{i=1}^n [\vec{E}(\vec{r}_i) \times \vec{p}_i] \cdot \vec{s}_i$$

Summiert wird über alle n Elektronen. Für ein zentralsymmetrisches Feld $\vec{E}$ läßt sich (4.16) unter Einführung des Drehimpulses $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ in der üblichen Form (4.17) schreiben:

$$(4.17) \quad H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Zur quantenmechanischen Behandlung von Mehrelektronensystemen muß zunächst die Größenordnung von H_{SO} im Vergleich zur Coulombwechselwirkung $H_C = -\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ der Elektronen untersucht werden. Ohne Spin-Bahn-Kopplung ist der Bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ sowie der Spin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ und $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit dem Hamiltonoperator vertauschbar. Die Eigenfunktionen von H können daher durch die "guten" Quantenzahlen LSJM, die Energieterme durch $2S+1 L_J$ charakterisiert werden. Die Berechnung der Diagonalmatrixelemente von (4.17) bezüglich der Funktionen $|\text{LSJM}\rangle$ läßt sich stark vereinfachen, da mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems gezeigt werden kann⁽¹⁰⁾, daß diese Matrixelemente den Matrixelementen des Operators $\vec{L}\vec{S}$ proportional sind:

$$(4.18) \quad \langle LSJM | H_{SO} | LSJM \rangle = \lambda' \langle LSJM | \vec{L} \cdot \vec{S} | LSJM \rangle$$

Die Proportionalitätskonstante λ' ist ein Radialintegral, das von L und S abhängt.

Die Funktionen $|LSJM\rangle$ werden durch die Spin-Bahn-Kopplung (4.17) aber auch gemischt, d.h. es existieren Nichtdiagonalelemente der Art $\langle LSJM | H_{SO} | LS'JM \rangle$ und $\langle LSJM | H_{SO} | L'SJM \rangle$ mit $L \neq L'$, $S \neq S'$. Je nachdem ob H_{SO} klein gegen H_C oder mit H_C vergleichbar ist, vernachlässigt man diese Matrixelemente bei der Energiebestimmung oder löst die vollständige Säkulargleichung. Bei Vernachlässigung der Nichtdiagonalelemente - $H_C \gg H_{SO}$ - kann man wegen (4.18) an Stelle von (4.17) den Spin-Bahn-Kopplungsoperator H_{SO} proportional $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ansetzen.

$$(4.19) \quad H'_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Diese Näherung heißt Russel-Saunders- oder LS-Kopplung; sie kann nur unter der Voraussetzung $H_C \gg H_{SO}$ und dann nur zur Berechnung von Energietermen verwendet werden. Für die Berechnung der Oszillatorenstärke multiplizitätsverbotener Übergänge sind aber gerade die Nichtdiagonalmatrixelemente ausschlaggebend, da sie Zustände mit verschiedenem Spin S mischen und daher solche Übergänge überhaupt erst erlaubt machen. Die Russel-Saunders-Näherung mit dem Spin-Bahn-Kopplungsoperator H'_{SO} verbietet sich also in diesem Fall von selbst und man muß auf den komplizierteren Operator (4.17) zurückgreifen.

Zunächst läßt sich (4.17) für praktische Fälle etwas vereinfachen. Da bei der Berechnung von Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten in vielen Fällen nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden, und diese im allgemeinen einer bestimmten Elektronenschale angehören, hängt $\xi(r_i)$ nicht stark von i ab und kann als charakteristische Konstante vor die Summe (4.17) gezogen werden. ξ ist dann eine Konstante, die von der speziellen Elektronenschale nl abhängt.

$$(4.20) \quad H_{SO} = \xi_{nl} \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \approx \lambda_{nl} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{bei LS-Kopplung}$$

Bauen wir unser System in einen Kristall oder ein Molekül ein, so ist das elektrische Feld $\vec{E}$ - und damit (4.16) - nicht mehr zentralsymmetrisch d.h. weder der Operator (4.17)

noch eine von ihm abgeleitete Vereinfachung (4.19), (4.20) kann das System beschreiben. Für Kristallfelder hoher Symmetrie wie etwa für kubische Felder verwendet man jedoch nach wie vor den Spin-Bahn-Kopplungsoperator (4.17) oder (4.20) mit dem Unterschied, daß die Funktionen $\zeta(r_i)$ oder ζ_{nd} und λ_{nd} nicht mehr aus (4.16) explizite berechnet sondern als Parameter an das Experiment angepaßt werden.

Bei genaueren Untersuchungen von Ionen im Molekülverband insbes. bei niedriger Kristallfeldsymmetrie (V_k -Zentrum siehe Ref. (19)) und - oder - hohem Anteil kovalenter Bindungen ist man auf jeden Fall gezwungen den allgemeineren Ausdruck (4.16) für die Spin-Bahn-Kopplung zu verwenden. Misetich und Buch (20) gelang es z.B. aus (4.16) unter zusätzlicher Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung eines Elektrons im Feld der anderen und der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls verschiedener Elektronen (spin-other-orbit interaction) einen Spin-Bahn-Kopplungsoperator für kovalente Komplexe abzuleiten. Wir werden diese Ergebnisse in Kapitel 4.23 anwenden.

Um die Änderung des Spin-Bahn-Kopplungsoperators (4.16) beim Einschalten äußerer Felder (elektrischer Felder oder elastischer Spannungsfelder) zu bestimmen, geht man besser auf die ursprünglichere Form (4.21) zurück, die an Stelle des elektrischen Feldes $\vec{E}$ das Potential $V(r)$ enthält.

$$(4.21) \quad H_{SO} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \sum_i [\nabla V(r_i) \times \vec{p}_i] \vec{s}_i; \quad \vec{E} = -\nabla V(r)$$

Im Falle eines äußeren homogenen elektrischen Feldes mit dem Potential $V_{ext} = -e \cdot \vec{r} \cdot \vec{E}_{ext}$ erhält man den Zusatzterm H_{SO}^{ext} (4.22) zu (4.16) (21), da sich das elektrische Feld $\vec{E}(r)$ additiv aus den inneren Feldern und dem äußeren elektrischen Feld $\vec{E}_{ext}$ zusammensetzt.

$$(4.22) \quad H_{SO}^{ext} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \sum_i [\nabla V_{ext} \times \vec{p}_i] \vec{s}_i = \frac{\hbar e}{2m^2c^2} \sum_i [\vec{E}_{ext} \times \vec{p}_i] \vec{s}_i$$

H_{SO}^{ext} hat die gleichen Symmetrieeigenschaften wie V_{ext} (22) d.h. der Zusatzterm (4.22) erniedrigt die Symmetrie des Hamiltonoperators in gleicher Weise wie der sowieso vorhandene Zusatzterm V_{ext} zum Potential. Im folgenden interessiert uns nun die genaue Form von (4.22) für ein Ion in einem kubischen

Kristallfeld, dessen Symmetrie durch von außen angelegten achsialen Druck erniedrigt ist.

Wird V_{ext} durch ein homogenes elastisches Spannungsfeld im Kristall erzeugt, so setzt man (4.13) in (4.22) ein und erhält unter Berücksichtigung (4.14)

$$\begin{aligned}
 H_{\text{so}}^{\text{ext}} &= \frac{\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \left[\nabla \sum_{\alpha j} V_{\alpha j}(r_i) \delta Q_{\alpha j} \times \vec{p}_i \right] \vec{s}_i \\
 (4.23) \quad &= \frac{\hbar}{2m^2c^2} \sum_{\alpha j} \delta Q_{\alpha j} \sum_i \left[\nabla V_{\alpha j}(r_i) \times \vec{p}_i \right] \vec{s}_i \\
 &= \sum_{\alpha j} A_{\alpha j} \delta Q_{\alpha j}
 \end{aligned}$$

mit

$$(4.24) \quad A_{\alpha j} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \left[\nabla V_{\alpha j}(r_i) \times \vec{p}_i \right] \vec{s}_i$$

$A_{\alpha j}$ hat das gleiche Transformationsverhalten wie $V_{\alpha j}(r)$ - es transformiert sich wie $\delta Q_{\alpha j}$. $A_{\alpha j}$ besteht aus einer Summe von Einteilchenoperatoren, von denen jeder proportional zum Spinoperator $\vec{s}$ ist, und besitzt daher Matrixelemente zwischen Eigenfunktionen $|\text{LSJM}\rangle$ mit $\Delta S = 0, \pm 1$ ⁽²³⁾ d.h. $A_{\alpha j}$ mischt Funktionen mit um eins verschiedener Multiplizität. Diese Kenntnis und die Tatsache, daß das Transformationsverhalten der Funktionen $|\text{LSJM}\rangle$ durch den Gesamtdrehimpuls J gekennzeichnet wird, ermöglicht es Nichtdiagonalmatrixelemente des Spin-Bahn-Kopplungsoperators (4.23) mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems zu reduzieren und damit die Änderung der Oszillatorenstärke multiplizitätsverbotener Übergänge beim Anlegen eines elastischen Spannungsfeldes zu bestimmen.

4.22 Die Größenordnung der Änderung der Spin-Bahn-Kopplung unter äußeren Feldern

Wir wollen die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ_{nl} abschätzen. Zu diesem Zweck untersuchen wir, welche Änderungen ein äußeres elastisches Spannungsfeld am Spin-Bahn-Kopplungsoperator (4.21) eines Elektrons im zentralsymmetrischen Potential $-\frac{Ze}{r}$ hervorruft. Mit (4.21) erhält man

$$(4.25) \quad H_{so} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{l} \vec{s} = \xi \vec{l} \vec{s}$$

Die Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung ist durch den Erwartungswert $\langle \psi | \xi | \psi \rangle$ bestimmt. Die potentielle Energie U eines Elektrons im äußeren Bereich des Ions (das sind Abstände vom Kern größer oder gleich dem Bohrschen Radius $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA}$) beträgt infolge der Abschirmung durch die inneren Elektronen größenordnungsmäßig $-\frac{(Z_i + 1)e^2}{r}$. Z_i ist der Ionisierungsgrad des Ions. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi^2|$ für das Elektron ist in diesem Bereich ungefähr eins (für $Z \gg Z_i$). In Kernnähe (Abstände der Größenordnung $\frac{a_0}{Z}$) spürt das Elektron das ungeschwächte Kernpotential $-\frac{Ze}{r}$; seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Bereich von der Größenordnung $\frac{1}{Z^2}$ ⁽²⁴⁾. Trotz der geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Kernnähe trägt dieser Bereich wegen des kleinen Kernabstandes und der damit großen Ableitung $\frac{dU}{dr}$ hauptsächlich zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten $\xi_{nl} = \langle \psi | \xi | \psi \rangle$ bei. Aus (4.25) folgt nämlich größenordnungsmäßig ⁽²⁴⁾

$$(4.26a) \quad \xi_{nl} \Big|_{r \approx \frac{a_0}{Z}} \approx \xi |\psi^2| \Big|_{r \approx \frac{a_0}{Z}} \approx \left(\frac{Ze^2}{\hbar c} \right)^2 \cdot \frac{me^2}{\hbar^2}$$

$$(4.26b) \quad \xi_{nl} \Big|_{r \approx a_0} \approx \xi |\psi^2| \Big|_{r \approx a_0} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \cdot \frac{me^2}{\hbar^2} \approx \frac{\xi_{nl}}{Z^2}$$

Die Änderung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_{nl} durch das Kristallfeld besteht aus zwei Anteilen: der erste rührt daher, daß das Elektron unter der Einwirkung solcher äußeren Felder andere Potentialbereiche im Ion aufsucht. Dieser Delokalisierungseffekt verändert auch die Elektronendichte und damit die Coulomb- und Austauschwechselwirkung der Elektronen untereinander und ist als Nephelauxetischer Effekt sorgfältig untersucht worden (25).

In Kapitel 4.21 zeigten wir, daß der Spin-Bahn-Kopplungsoperator auch direkt über das Potential geändert wird (4.22). Formal läßt sich die gesamte Änderung von ξ_{nl} daher folgendermaßen darstellen

$$(4.27) \quad \Delta \xi_{nl} \approx \Delta \{ \xi |\psi^2| \} = \sum_{\psi} \left\{ \xi \Delta |\psi^2| + |\psi^2| \Delta \xi \right\} \frac{v}{v_0}$$

v ist das Volumen einer Kugelschale um den Kern, in der sich das Elektron mit der mittleren Wahrscheinlichkeit $|\psi^2|$ aufhält; $v_0 \approx a_0^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$ ist das Normierungsvolumen. Die funktionale Abhängigkeit von $\Delta \xi$ vom Potential des Elektrons wurde bereits im vorigen Kapitel explizite angegeben (4.22), (4.23). Um die Größenordnung des zweiten Terms von (4.27) zu bestimmen, beachten wir, daß durch äußere Felder die Ladungsverteilung im Ion und damit die abgeschirmte Kernladungszahl Z_{eff} , die ein einzelnes Hüllenelektron wahrnimmt, verändert wird. Der gleiche Weg, der zur Abschätzung von ξ_{nl} (4.26a) führte, ermöglicht die Abschätzung von $\Delta \xi_{nl}$, nur ist die Kernladungszahl Z durch Z_{eff} zu ersetzen. Man findet

$$\Delta \xi \approx - \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{4 Z_{\text{eff}}^3 dZ_{\text{eff}}}{a_0^3} \quad (4.28)$$

$$\Delta \xi |\psi^2| \frac{v}{v_0} \Big|_{r \approx \frac{a_0}{Z_{\text{eff}}}} \approx 10^{-3} \text{ eV} \cdot Z_{\text{eff}} dZ_{\text{eff}}$$

Da die abgeschirmte Kernladung für das Hüllenelektron im Bereich $r \approx \frac{a_0}{Z_{\text{eff}}}$ sicher größer als $1 + Z_1$ Abb. 12 ist, muß sich die Abschirmung Z_{eff} für meßbare Änderungen $\Delta \xi \approx 10^{-4} \text{ eV}$ um $dZ_{\text{eff}} \approx 10^{-2}$ ändern. Solche Änderungen der Abschirmung scheinen bei angelegten Drücken von etwa 100 atm oder elektrischen Feldern von einigen 100 kV/cm durchaus möglich zu sein, da die Vermischung der Elektronenwellenfunktionen durch solche Felder von der gleichen Größenordnung ist.

Die Abschirmung der Hüllenelektronen durch ausgedehnte Elektronenwolken der nächsten Nachbarn ist unter dem Namen Zentralfeldkovalenz (central field covalency) bekannt geworden (25). Hauptsächlich die σ -Elektronen der Liganden dringen in die Elektronenhülle des Zentralatoms vor und schirmen hier die Außenelektronen zusätzlich vom Kern ab. Als Folge dieser Abschirmung dehnt sich die Elektronenhülle aus und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante nimmt ab. Unser Effekt (4.28) ist daher auf die Änderung dieser Zentralfeldkovalenz zurückzuführen. Wir möchten hier darauf aufmerksam machen, daß die Änderung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten durch Abschirmeffekte nicht von der Kernladungszahl des Zentralatoms abhängt, d.h. die relative Änderung $\frac{\Delta \xi}{\xi}$ von ξ nimmt im Gegensatz zu ξ selbst für leichte Atome stark zu.

Äußere Felder ändern natürlich auch die r -Abhängigkeit des Potentials und damit wegen (4.22) die Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Da dieser Effekt stark vom Winkel abhängt, ist eine Abschätzung schwierig, wir vermuten jedoch, daß die so erzeugten Änderungen von ξ_{nl} ebenfalls in einer meßbaren Größenordnung liegen.

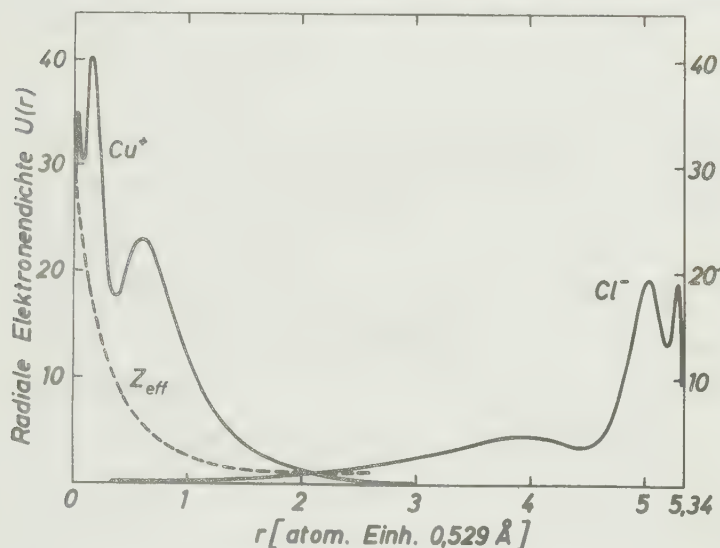


Abb.12. Überlapp der radialen Elektronendichten zwischen einem Cu^+ und einem Cl^- Ion. Der Abstand der Ionen ist der Abstand der nächsten Nachbarn im NaCl-Kristall.

Der Delokalisierungseffekt des Elektrons macht sich in der Spin-Bahn-Kopplung nur dann bemerkbar, wenn die Konstante ξ am neuen Ort von der am alten Ort merklich abweicht. Da der Hauptbeitrag zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_{nl} von kernnahen Bereichen herrührt (4.26a), ist nur bei vollständiger Abtrennung des Elektrons ein merklicher Effekt zu erwarten.

4.23 Die Spin-Bahn-Kopplung bei der Anwesenheit von kovalenter Bindung

Umgibt man das Ion mit anderen Ionen, so kann ein Teil der Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mehreren Ionen angehören, man spricht dann von einer kovalenten Bindung zwischen den Bausteinen des Komplexes. Da der Grad dieser Bindung kontinuierlich geändert werden kann, besteht die Möglichkeit, daß äußere Felder einen Bruchteil der Elektronen etwa vom Zentralatom zum Ligand verschieben.

Befinden sich die Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit am Ligand, so erniedrigt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern des Zentralatoms und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante nimmt im allgemeinen ab. Zur quantitativen

Formulierung setzen wir die elektronischen Wellenfunktionen ψ des Komplexes als Linearkombination aus den Funktionen ψ_C des Zentralatoms und den Funktionen ψ_L der Liganden an.

$$(4.29a) \quad \psi = N(\psi_C + b\psi_L)$$

$$(4.29b) \quad N = (1 + bS + b^2)^{-\frac{1}{2}}$$

ψ_L ist selbst eine Linearkombination aus den Wellenfunktionen der verschiedenen Liganden. Das Überlappintegral $S = \langle \psi_C | \psi_L \rangle$ wird häufig gegen b vernachlässigt. Jørgenson hat allerdings recht Streitbar darauf hingewiesen, daß mit verschwindendem S auch die konvalente Bindung zwischen Zentralatom und Liganden verschwindet⁽²⁵⁾. Als Beispiel für den Überlapp der Elektronenhüllen zweier Ionen ist in Abb.12 die radiale Dichteverteilung $U(r)$ aller Elektronen des Cu^+ und des Cl^- Ions sowie die abgeschirmte Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ am Cu^+ aufgetragen. $U(r)$ ist die Zahl der Elektronen zwischen den Kugelschalen vom Radius r und $r + dr$. $U(r)$ ist von Hartree unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung berechnet worden⁽²⁶⁾.

Der Spin-Bahn-Kopplungsoperator für einen kovalenten Komplex kann in zwei Anteile zerlegt werden, von denen der Erwartungswert des einen hauptsächlich in Kernnähe am Zentralatom, der Erwartungswert des anderen hauptsächlich in der Nähe der einzelnen Ligandenkerne Beiträge erhält⁽²⁰⁾.

$$(4.30) \quad H_{SO} = \xi_C \vec{l}_C \vec{s} + \sum_L \xi_L \vec{l}_L \vec{s}$$

ξ_C bzw. ξ_L sind die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten vom freien Zentralatom bzw. Ligand; die Drehimpulsoperatoren $\vec{l}_C$ bzw. $\vec{l}_L$ haben als Zentrum den Metall- bzw. Ligandenkern. Überlappmatrixelemente von (4.30) zwischen Metall- und Ligandenfunktionen verschwinden, da die Überlappbereiche aus den genannten Gründen (4.26a,b) wenig zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten beitragen. Aus (4.28a,b) und (4.30) erhalten wir für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ des Komplexes

$$(4.31) \quad \xi \approx N^2 \xi_C + N^2 b^2 \xi_L$$

Bei Vernachlässigung von S findet man für die Änderung von ξ bei Änderungen des Kovalenzparameters b

$$(4.32) \quad \frac{d\xi}{\xi} \approx 2N^2 \left(\frac{\xi_L}{\xi} - 1 \right) b db$$

(4.32) ist im Gegensatz zu (4.22) und (4.28) ein reiner Umnormierungseffekt, der nur von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an verschiedenen Ionen des Komplexes und deren Kernladungszahlen abhängt. Die im Vergleich zum freien Schwermetallion meist reduzierte Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ (4.31) kann zur Bestimmung der Normierung N verwendet werden

$$(4.33) \quad N^2 \approx \frac{\xi - \xi_L}{\xi_c - \xi_L} ;$$

Der Kovalenzparameter b, der die Vermischung der Wellenfunktion von Zentralatom und Ligand beschreibt, hat für die Komplexe der Übergangsmetalle die Größenordnung 10^{-2} (27). Experimentell vernünftige Werte $\approx 10^{-3}/100 \text{ atm}$ für $\frac{d\xi}{\xi}$ unter Druck erfordern daher Änderungen von b^2 von der Größenordnung $10^{-3} - 10^{-4}$ d.h. die Änderung der Beimischung $db \approx \frac{1}{\Delta E} \langle \psi_c | H_{\text{ext}} | \psi_L \rangle$ von Ligandenfunktionen zu ψ_c muß $10^{-2} - 10^{-3}$ pro 100 atm betragen.

4.24 Systeme, die Druckeffekte an der Spin-Bahn-Kopplung erwarten lassen

Das gleiche Transformationsverhalten des elastischen Potentials V_{ext} (4.13) und des Spin-Bahn-Kopplungsterms $H_{\text{SO}}^{\text{ext}}$

(4.23) wirft die Frage auf, wie die beiden Terme überhaupt getrennt werden können. Das interessante Charakteristikum des Operators $V_{\text{ext}} = H_{\text{Druck}}$ besteht darin, daß dieser nur auf die Bahnanteile der Wellenfunktion wirkt. Dultz und Gebhardt²⁸⁾

(Kapitel 5.13) konnten zeigen, daß die Multiplizität von Elektronentermen aus diesem Grund ohne Magnetfelder nur mit Hilfe von achsialem Druck bestimmt werden kann. Die Spin-Bahn-Kopplung $H_{\text{SO}}^{\text{ext}}$ wirkt im Gegensatz zu V_{ext} auch auf die Spinanteile der Wellenfunktion und mischt insbes. Terme mit verschiedener Multiplizität. Bei multiplizitätsverbotenen Übergängen bewirkt daher $H_{\text{SO}}^{\text{ext}}$ eine Änderung der Oszillatorenstärke

und verursacht eine Aufspaltung der Übergangsenergie (bei kleinem ξ). Um den Druckeffekt der Spin-Bahn-Kopplung zu finden, müssen daher multiplizitätsverbotene aber symmetrieerlaubte Übergänge untersucht werden, da sich die Übergangswahrscheinlichkeit nur durch die von außen erzeugte Anisotropie des Spin-Bahn-Kopplungsoperators ändern soll; die Symmetrierniedrigung des Kristallfeldes durch die äußere Störung soll keinen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit haben. Diesen Bedingungen genügen Systeme mit der Elektronenkonfiguration ns^2 im Grundzustand und ns^1 im angeregten Zustand, mit denen wir uns im folgenden befassen wollen.

5. Störionen mit der Elektronenkonfiguration ns^2 im Grundzustand

5.1 Die Energieterme

Ein guter Ausgangspunkt für die Berechnung der Eigenschaften tiefer Störstellen in Kristallen ist die Theorie des freien Ions⁽²³⁾. Je weniger ausgedehnt die Elektronenwolken des Defektes sind, um so kleiner ist die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn, und um so leichter lassen sich diese Wechselwirkungen als kleine Störung behandeln. Besonders der Grundzustand und die unteren angeregten Zustände lassen sich oft sehr gut mit der Theorie des freien Ions mit schwacher Kristallfeldstörung verstehen; bei den höher angeregten Zuständen müssen allerdings häufig Beimischungen von Wellenfunktionen der nächsten Nachbarn oder von Bandzuständen des gesamten Kristalls berücksichtigt werden.

Die Defektionen In^+ und Tl^+ in den verschiedenen Alkalihalogenidkristallen zeigen alle Spielarten dieses Modells: vom fissionischen Charakter des Tl^+ in KCl über den Mischtyp CsJ:In^+ ⁽¹³⁾ zum typischen Molekülcharakter des CsJ:Tl^+ ⁽¹³⁾. Die UV-Absorptionsbanden von Tl^+ in Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur wurden zuerst von Seitz⁽²⁹⁾ als elektronische Übergänge $ns^2 \rightarrow nsp$ ($n=6$) gedeutet. Als Basisfunktionen des Problems verwendet man⁽³⁰⁾ die Funktionen $2S+1L_J$ des freien Ions, die den Hamiltonoperator $H(5.1)$ mit dem Elektronwechselwirkungsterm H_C aber ohne Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} diagonalisieren (Abb.13).

$$(5.1) \quad H = H_0 + H_C + H_{SO}$$

Die Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} mischt nun Terme mit verschiedener Multiplizität, d.h. die Wechselwirkungsmatrix der Basisfunktionen 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 und 1P_1 des angeregten Zustandes nsp nach dem Einschalten von H_{SO} lautet⁽²³⁾

$$(5.2) \quad \begin{matrix} & ^1P_1 & ^3P_2 & ^3P_1 & ^3P_0 \\ \begin{matrix} ^1P_1 \\ ^3P_2 \\ ^3P_1 \\ ^3P_0 \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccc} F+G & 0 & \frac{\lambda\xi}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & F-G+\frac{\xi}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\lambda\xi}{\sqrt{2}} & 0 & F-G-\frac{\xi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F-G+\xi \end{array} \right) \end{matrix}$$

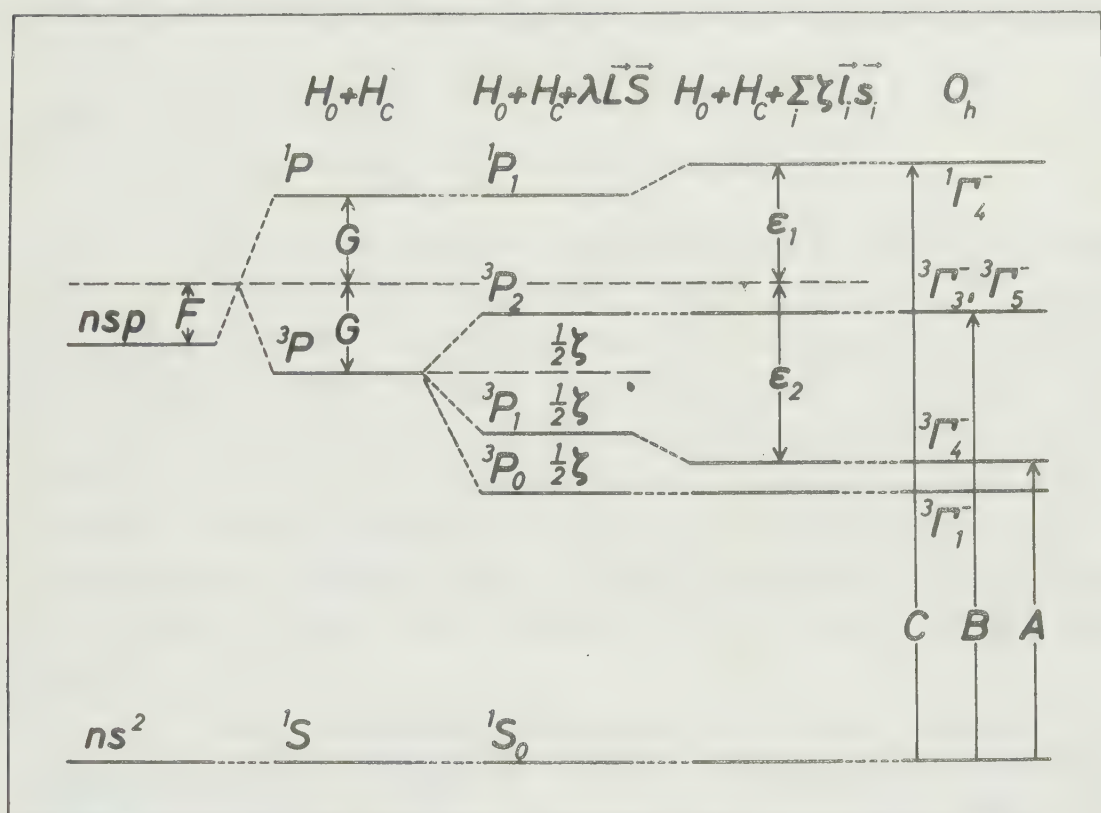


Abb.13. Energieterme der Elektronenkonfigurationen ns^2 und nsp .

F und G sind Coulombwechselwirkungs- und Austauschintegral⁽³⁰⁾, ξ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für das p-Elektron und λ ein Parameter von der Größenordnung eins, der den Unterschied des Radialanteils der Wellenfunktionen von Singulett- und Triplettzustand berücksichtigt⁽³¹⁾. Die Aufspaltungsenergien der einzelnen Zustände unter der Wechselwirkung (5.2) ist in Abb.13 angegeben. ε_1 und ε_2 sind wie folgt definiert⁽³⁰⁾

$$(5.3) \quad \begin{aligned} \varepsilon_1 &= -\frac{1}{4}\xi + \left[\left(G + \frac{1}{4}\xi \right)^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ \varepsilon_2 &= -\frac{1}{4}\xi - \left[\left(G + \frac{1}{4}\xi \right)^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Im Kristallfeld der Symmetrie O_h ist das Transformationsverhalten der einzelnen Basisfunktionen $2S+1L_J$ durch die entsprechenden irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe bestimmt. Nur der Zustand 3P_2 spaltet in einen ${}^3\Gamma_3^-$ und einen ${}^3\Gamma_5^-$ Term auf; das Transformationsverhalten der übrigen Terme ist in Abb.13 angegeben. Üblicherweise klassifiziert man die Basisfunktionen $|LSJM\rangle$ im Kristallfeld nach den irreduziblen Darstellungen, behält die Wechselwirkungsmatrix (5.2) bei und paßt die Größen F, G, ξ und λ an das Experiment an.

Die Linearkombinationen (5.4) der $|LSJM\rangle$, die (5.2) diagonalisieren verwendet man als Ausgangsbasis für alle zusätzlichen Terme im Hamiltonoperator - z.B. die Elektron-Gitterwechselwirkung oder Terme, die durch äußere Felder verursacht werden.

$$(5.4) \quad \begin{aligned} |C^i\rangle &= \mu |{}^1\Gamma_{4i}^- \rangle + \nu |{}^3\Gamma_{4i}^- \rangle \\ |B^i\rangle &= |{}^3\Gamma_{5i}^- \rangle, |{}^3\Gamma_{3i}^- \rangle \\ |A^i\rangle &= -\nu |{}^1\Gamma_{4i}^- \rangle + \mu |{}^3\Gamma_{4i}^- \rangle \\ |{}^3P_0\rangle &= |{}^3\Gamma_1^- \rangle \end{aligned}$$

mit

$$\mu^2 - \nu^2 = \frac{G + \frac{1}{4}\xi}{\left\{ \left(G + \frac{1}{4}\xi \right)^2 + \frac{1}{2}\lambda^2\xi^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}, \quad \mu^2 + \nu^2 = 1$$

Die Funktionen sind durch den jeweiligen Elektronenübergang im Ultraviolett - A-, B- und C-Bande - gekennzeichnet Abb.13. Im Falle sehr kleiner Spin-Bahn-Kopplung d.h. für $\xi \ll G$ gilt

$$(5.5) \quad \mu^2 \approx 1, \quad \nu^2 \approx \frac{\lambda^2 \xi^2}{8G^2}$$

5.2 Die Störung der Konfiguration nsp im Kristallfeld unter achsialem Druck

5.21 Die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit

Unter achsialem Druck sind zur Elektron-Gitterwechselwirkung (4.9) eines Ions im Kristallfeld zwei Terme zu addieren, von denen der eine die Änderung des Elektronenpotentials durch den Druck (4.13), der andere den aus dieser Änderung resultierenden Term der anisotropen Spin-Bahn-Kopplung (4.29) beschreibt.

$$(5.6) \quad \Delta H = \sum_{\alpha j} V_{\alpha j} \delta Q_{\alpha j} + \sum_{\alpha j} A_{\alpha j} \delta Q_{\alpha j} \equiv H_{Dr} + H_{SO}^{Dr}$$

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Störung wurden in den Kapiteln 4.13 und 4.21 behandelt; wir wenden sie hier auf den speziellen Fall der Elektronenkonfiguration nsp im Kristallfeld der Symmetrie O_h an.

Zunächst untersuchen wir die Änderung der Oszillatorenstärke von A- und C-Bande unter achsialem Druck. ΔH soll eine kleine Störung sein, d.h. die Aufspaltung der entarteten Energieterme (5.4) durch den Druck soll wie die Wechselwirkung zwischen nicht miteinander entarteten Termen klein gegen die Austauschenergie G und die Spin-Bahn-Aufspaltung ζ sein. Die Mischung der Eigenfunktionen $|A^i\rangle$ und $|C^i\rangle$ (5.4) des Hamiltonoperators (5.1) durch den Operator (5.6) läßt sich daher mit der Störungsrechnung in 1. Ordnung bestimmen.

$$(5.7) \quad \begin{aligned} |A^i\rangle^1 &= |A^i\rangle + \frac{1}{E_A - E_C} \sum_j \langle C^j | \Delta H | A^i \rangle |C^j\rangle \\ |C^i\rangle^1 &= |C^i\rangle + \frac{1}{E_C - E_A} \sum_j \langle A^j | \Delta H | C^i \rangle |A^j\rangle \end{aligned}$$

$E_C - E_A$ ist der Energieabstand von A- und C-Bande.

Die Mischung von $|A^i\rangle$ und $|C^i\rangle$ mit Funktionen der B-Bande

$|B^i\rangle$ durch den Druck trägt erst in höherer Näherung zur Änderung der Oszillatorenstärke der A- und C-Bande bei; die Mischung mit der Funktion $|^3P_0\rangle$ erfolgt erst in zweiter Näherung. Beide Effekte können in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden, wir werden sie in den Kapiteln 5.4 und 5.6 kurz behandeln.

Die Oszillatorenstärke eines elektronischen Dipolübergangs zwischen dem Grundzustand ψ_0 und dem angeregten Zustand ψ_μ ist für schmale Banden durch den Ausdruck

$$(5.8) \quad f_{0\mu} = \frac{2m^*}{3\hbar^2} \bar{\epsilon}_{0\mu} A_{0\mu} \sum_i |\langle \psi_0 | \sum_{j=1}^3 \vec{r}_j | \psi_{\mu i} \rangle|^2 = \sum_i f_{0\mu}^i$$

gegeben⁽³²⁾. m^* ist die effektive Masse des Elektrons, $\bar{\epsilon}_{0\mu}$ die mittlere Energie des Übergangs und $\vec{r}$ der elektrische Dipoloperator; über den Grundzustand ψ_0 wird thermisch gemittelt.

Der Grundzustand unseres Zweielektronenproblems ns^2 ist ein 1S_0 Zustand, der sich wie $^1\Gamma_1^+$ unter den Elementen von O_h transformiert, der angeregte Zustand wird durch die Eigenfunktionen (5.7) beschrieben. Setzt man (5.7) in (5.8) ein, so erhält man unter Vernachlässigung quadratischer Glieder in ΔH für die Änderung der Oszillatorenstärke unter Druck

für die A-Bande

$$(5.9) \quad \Delta f_{0A}^i(P) = E_A f(0) \left\{ -\frac{2\mu\nu}{E_A - E_C} \sum_j \eta_i \eta_j [\mu\nu \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{So}^{Dr} | ^3\Gamma_{4i}^- \rangle + \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{Dr} | ^3\Gamma_{4i}^- \rangle - \langle ^1\Gamma_{4j}^- | H_{Dr} | ^1\Gamma_{4i}^- \rangle + (\mu^2 - \nu^2) \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{So}^{Dr} | ^1\Gamma_{4i}^- \rangle] \right\}$$

für die C-Bande

$$(5.10) \quad \Delta f_{0C}^i(P) = E_C f(0) \left\{ -\frac{2\mu\nu}{E_C - E_A} \sum_j \eta_i \eta_j [\mu\nu \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{So}^{Dr} | ^3\Gamma_{4i}^- \rangle + \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{Dr} | ^3\Gamma_{4i}^- \rangle - \langle ^1\Gamma_{4j}^- | H_{Dr} | ^1\Gamma_{4i}^- \rangle + (\mu^2 - \nu^2) \langle ^3\Gamma_{4j}^- | H_{So}^{Dr} | ^1\Gamma_{4i}^- \rangle] \right\}$$

$f(0)$ ist die Oszillatorenstärke eines Übergangs vom Grundzustand $\psi_0 = ^1\Gamma_1^+$ in den reinen Zustand $^1\Gamma_4^-$ mit der Übergangsenergie $\bar{\epsilon}_{0\mu} = 1$. $\vec{\eta} = \langle \eta_1, \eta_2, \eta_3 \rangle$ ist der normierte Polarisationsvektor des Lichtes. Zur Berechnung von (5.9) und (5.10) wurde benutzt, daß die Matrixelemente des Druckoperators H_{Dr} mit Ausnahme des kubischen Anteils für die reinen Singulett- und Tripletfunktionen $|^1\Gamma_4^- \rangle$ bzw. $|^3\Gamma_4^- \rangle$ voneinander abhängig sind

$$(5.11) \quad \langle ^3\Gamma_{4i}^- | H_{Dr} | ^3\Gamma_{4j}^- \rangle = -\frac{1}{2} \langle ^1\Gamma_{4i}^- | H_{Dr} | ^1\Gamma_{4j}^- \rangle \quad i, j = 1, 2, 3$$

(5.11) folgt direkt aus der Normierung der aus Spin- und Bahnanteil zusammengesetzten Funktionen⁽³³⁾. Die Matrixelemente von H_{SO}^{Dr} bezüglich der Singuletfunktionen verschwinden.

Zur weiteren Vereinfachung von (5.9) und (5.10) müssen wir^{die} Wechselwirkungsmatrizen der Funktionen $|^1\Gamma_4^- \rangle$ und $|^3\Gamma_4^- \rangle$ unter der Störung ΔH (5.6) kennen. Als Folge des gleichen Transformationsverhaltens von H_{Dr} und H_{SO}^{Dr} unter den Elementen der Punktgruppe können die verschiedenen Gruppen von Matrixelementen $\langle ^1\Gamma_4^- | H_{Dr} | ^1\Gamma_4^- \rangle$, $\langle ^3\Gamma_4^- | H_{SO}^{Dr} | ^3\Gamma_4^- \rangle$ und das Wechselwirkungselement $\langle ^1\Gamma_4^- | H_{SO}^{Dr} | ^3\Gamma_4^- \rangle$ auf die gleiche Grundform zurückgeführt werden.

$$(5.12) \quad \begin{matrix} & x' & y' & z' \\ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}}B\delta Q_{31} + B\delta Q_{32} + A\delta Q_1 & C\delta Q_{53} & C\delta Q_{52} \\ C\delta Q_{53} & -\frac{1}{\sqrt{3}}B\delta Q_{31} - B\delta Q_{32} + A\delta Q_1 & C\delta Q_{51} \\ C\delta Q_{52} & C\delta Q_{51} & \frac{2}{\sqrt{3}}B\delta Q_{31} + A\delta Q_1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

x, y, z bzw. x', y', z' charakterisiert das Transformationsverhalten der Funktionen, die durch ΔH gemischt werden. Die reduzierten Matrixelemente A , B und C sind folgendermaßen definiert

$$\Delta H = H_{Dr}; \quad x = |^1\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots; \quad x' = |^1\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots$$

$$(5.12a) \quad A = A_{Dr}^{11} = A_{Dr}^{33} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | V_1 | ^1\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad B = B_{Dr}^{11} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | V_{32} | ^1\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad C = C_{Dr}^{11} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | V_{53} | ^1\Gamma_{4x}^- \rangle$$

$$\Delta H = H_{SO}^{Dr}; \quad x = |^3\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots; \quad x' = |^3\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots$$

(5.12b)

$$A = A_{SO}^{33} = \langle ^3\Gamma_{4x}^- | A_1 | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad B = B_{SO}^{33} = \langle ^3\Gamma_{4x}^- | A_{32} | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad C = C_{SO}^{33} = \langle ^3\Gamma_{4x}^- | A_{53} | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle$$

$$(5.12c) \quad \Delta H = H_{SO}^{Dr}; \quad x = |^1\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots; \quad x' = |^3\Gamma_{4x}^- \rangle, \dots$$

$$A = A_{SO}^{13} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | A_1 | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad B = B_{SO}^{13} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | A_{32} | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle; \quad C = C_{SO}^{13} = \langle ^1\Gamma_{4x}^- | A_{53} | ^3\Gamma_{4x}^- \rangle$$

Zur quantitativen Berechnung können diese Matrixelemente mit Hilfe der Einteilchenwellenfunktionen auf Matrixelemente der

Einteilchenfunktionen s und p zurückgeführt werden. Mit Hilfe der Konstanten (5.12a-c) und der Matrix (5.12) lassen sich sämtliche Matrixelemente in (5.9) und (5.10) bestimmen d.h. die Änderung der Oszillatorenstärke der A- und C-Bande durch den Druck ist in ihrer vollen Winkelabhängigkeit durch neun Konstanten zu beschreiben; wir werden später zeigen, daß die Druckaufspaltung dieser Banden durch die gleichen Konstanten beschrieben wird. Durch Einsetzen der Konstanten (5.12a-c) in (5.9) und (5.10) erhält man

für die A-Bande

$$(5.13a) \quad \Delta f_{OA}(P) = -E_A f(0) \frac{2\mu\nu}{E_A - E_C} \left\{ (\eta_x^2 + \eta_y^2 + \eta_z^2) A \delta Q_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{3} (2\eta_x^2 - \eta_y^2 - \eta_z^2) B \delta Q_{31} \right. \\ \left. + (\eta_x^2 - \eta_y^2) B \delta Q_{32} \right. \\ \left. + 2\eta_y \eta_z C \delta Q_{51} \right. \\ \left. + 2\eta_x \eta_z C \delta Q_{52} \right. \\ \left. + 2\eta_x \eta_y C \delta Q_{53} \right\}$$

für die C-Bande

$$(5.13b) \quad \Delta f_{OC}(P) = -\frac{E_C}{E_A} \Delta f_{OA}(P)$$

$$(5.14) \quad \begin{aligned} \text{mit} \quad A &= \mu\nu A_{SO}^{33} + (\mu^2 - \nu^2) A_{SO}^{13} \\ B &= \mu\nu (B_{SO}^{33} - \frac{3}{2} B_{Dr}^{11}) + (\mu^2 - \nu^2) B_{SO}^{13} \\ C &= \mu\nu (C_{SO}^{33} - \frac{3}{2} C_{Dr}^{11}) + (\mu^2 - \nu^2) C_{SO}^{13} \end{aligned}$$

In der bisherigen Literatur sind die Matrixelemente A_{Dr}^{11} , B_{Dr}^{11} und C_{Dr}^{11} folgendermaßen bezeichnet ^{(11), (15)}

$$(5.15) \quad A_{Dr}^{11} = a' ; \quad B_{Dr}^{11} = b' ; \quad C_{Dr}^{11} = c'$$

Gleichung (5.13b) besagt nicht mehr als daß der Summensatz für die Oszillatorenstärke in dieser Näherung erhalten bleibt. Die Abhängigkeit von (5.13a) und (5.13b) vom achsialen Druck ist über die $\delta Q_{\alpha i}$ (4.15) bekannt. Die Oszillatorenstärke der A- und C-Bande ohne Druck läßt sich leicht mit Hilfe von Gleichung (5.8) berechnen. Man findet

$$(5.16) \quad \begin{aligned} f_{OA} &= \nu^2 E_A f(0) \\ f_{OC} &= \mu^2 E_C f(0) \end{aligned}$$

Da wir die Differenz der Oszillatorenstärkenänderungen für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Druckachse polarisiert ist, messen, berechnen wir aus (5.13a,b) und (5.16) die relative Änderung $\frac{\Delta f_{\parallel} - \Delta f_{\perp}}{f}$ dieser Größe für wichtige Druckrichtungen (Tab.5)

	P [001]	P [011]	P [111]
A-Bande	$-\frac{\mu}{\nu} \cdot \frac{2\sqrt{3} B \delta Q_{31}}{E_A - E_C}$	$-\frac{\mu}{\nu} \cdot \frac{4C \delta Q_{51}}{E_A - E_C}$	$-\frac{\mu}{\nu} \cdot \frac{6C \delta Q_{51}}{E_A - E_C}$
C-Bande	$+\frac{\nu}{\mu} \cdot \frac{2\sqrt{3} B \delta Q_{31}}{E_A - E_C}$	$+\frac{\nu}{\mu} \cdot \frac{4C \delta Q_{51}}{E_A - E_C}$	$+\frac{\nu}{\mu} \cdot \frac{6C \delta Q_{51}}{E_A - E_C}$

Tabelle 5

$\frac{\Delta f}{f}$ von A- und C-Bande unter achsialem Druck

Da $\delta Q_{51}(P[011]) = \frac{3}{2} \delta Q_{51}(P[111])$ ist (4.15), sind die relativen Änderungen der Oszillatorenstärke für beide Druckrichtungen die gleichen.

5.22 Die Berechnung der Druckaufspaltung und der Änderung der höheren Bandenmomente

Für die Berechnung der Druckaufspaltung von A- und C-Bande vernachlässigen wir eine Mischung der beiden angeregten Zustände durch den Druck, d.h. wir nehmen wie bei der Berechnung der Oszillatorenstärke an, daß der Energieabstand $E_C - E_A$ der Banden groß gegen die Druckaufspaltung ist. Um die Auswertung der Meßergebnisse zu erleichtern, lösen wir nicht die Säkulargleichung und berechnen dann die Übergangswahrscheinlichkeit zu den richtigen Eigenfunktionen, sondern wir bestimmen die Änderung der ersten Momente der Banden durch den Druck. Die Momentenmethode ermöglicht eine Auswertung der Meßergebnisse durch Integration. (3.2) hat aber den Nachteil, daß die so bestimmte Druckaufspaltung $\Delta \bar{E}$ nur das mit der Dipolstärke gewichtete Mittel über alle Energieterme nach der Aufspaltung ist. Die Änderung des ersten Momentes einer Bande durch den Druck beträgt

$$\Delta \bar{E} = \frac{1}{M_0} A v_0 \sum_{k,l} \langle \psi_0 | \sum_i r_i | \psi^k \rangle \langle \psi^k | \Delta H | \psi^l \rangle \langle \psi^l | \sum_i r_i | \psi_0 \rangle \quad (5.17)$$

$$M_0 = A v_0 \sum_k |\langle \psi_0 | \sum_i r_i | \psi^k \rangle|^2$$

Mit Hilfe der Matrix (5.12) findet man für die Änderung des ersten Momentes

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E} = & (\eta_x^2 + \eta_y^2 + \eta_z^2) A' \delta Q_1 \\ & + \frac{1}{12} (2\eta_x^2 - \eta_y^2 - \eta_z^2) B' \delta Q_{21} \\ & + (\eta_x^2 - \eta_y^2) B' \delta Q_{32} \\ & + 2\eta_x \eta_y C' \delta Q_{51} \\ & + 2\eta_x \eta_z C' \delta Q_{52} \\ & + 2\eta_y \eta_z C' \delta Q_{53} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Die Konstanten A', B' und C' sind für die A- bzw. B-Bande folgendermaßen definiert

für die A-Bande

$$\begin{aligned} A'_A = & A''_{Dr} + \mu^2 A_{so}^{33} - 2\mu\nu A_{so}^{13} \\ (5.18a) \quad B'_A = & (\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}) B_{Dr}^{11} + \mu^2 B_{so}^{33} - 2\mu\nu B_{so}^{13} \\ C'_A = & (\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}) C_{Dr}^{11} + \mu^2 C_{so}^{33} - 2\mu\nu C_{so}^{13} \end{aligned}$$

für die C-Bande

$$\begin{aligned} A'_C = & A_{Dr}^{11} + \nu^2 A_{so}^{33} + 2\mu\nu A_{so}^{13} \\ (5.18b) \quad B'_C = & (\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}) B_{Dr}^{11} + \nu^2 B_{so}^{33} + 2\mu\nu B_{so}^{13} \\ C'_C = & (\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}) C_{Dr}^{11} + \nu^2 C_{so}^{33} + 2\mu\nu C_{so}^{13} \end{aligned}$$

Die Matrixelemente A_{Dr}^{11} , A_{SO}^{33} , A_{SO}^{13} , B_{Dr}^{11} , usw. wurden bereits bei der Bestimmung der Oszillatorenstärkenänderung (5.12a-c) definiert; sie beschreiben sowohl die Änderung der Oszillatorenstärke als auch die Aufspaltung der Banden durch den Druck. In Tabelle 6 geben wir die Differenz von $\bar{E}$ für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Druckachse polarisiert ist, für wichtige Druckachsenrichtungen an.

	P [001]	P [011]	P [111]
A-Bande	$\sqrt{3} B'_A \delta Q_{31}$	$2 C'_A \delta Q_{51}$	$3 C'_A \delta Q_{51}$
C-Bande	$\sqrt{3} B'_C \delta Q_{31}$	$2 C'_C \delta Q_{51}$	$3 C'_C \delta Q_{51}$

Tabelle 6

$\Delta \bar{E}_{||} - \Delta \bar{E}_{\perp}$ von A- und C-Bande unter achsialem Druck

Die Druckaufspaltung $\Delta \bar{E}_{||} - \Delta \bar{E}_{\perp} = \bar{E}_{||} - \bar{E}_{\perp}$ ist für P [011] und P [111] aus demselben Grund wie in Tabelle 5 die gleiche.

Die Parameter A_{Dr}^{11} , A_{Dr}^{33} , usw. können noch auf eine dritte Weise unabhängig von den Druckmessungen bestimmt werden. Bekanntlich wird die große Halbwertsbreite der Absorptionsbanden in vielen Festkörpern durch die Ankopplung von dynamischen Gitterverzerrungen an die elektronischen Übergänge verursacht. Aus der Halbwertsbreite oder dem 2. Moment der Banden lassen sich daher die Kopplungsparameter ebenso wie aus äußeren statischen Verzerrungen ermitteln. In Kapitel 4.11 haben wir darauf hingewiesen, daß den Symmetriekoordinaten ein Frequenzspektrum zugeordnet werden muß. Damit sind die Entwicklungskoeffizienten der Elektron-Gitterwechselwirkung (4.9) und also auch die Matrixelemente A_{Dr}^{11} , usw. frequenzabhängig. Ein Vergleich, der aus den dynamischen Verzerrungen ($\omega \approx 10^{13} \text{ sek}^{-1}$) und den statischen Druckverzerrungen ($\omega = 0 \text{ sek}^{-1}$) bestimmten Parametern ist daher nur bedingt möglich.

Das 2. Moment $\bar{E}^2$ einer Absorptionsbande ist analog zum ersten Moment (5.17) definiert

$$(5.19) \quad \bar{E}^2 = \frac{1}{M_0 A_{50}} \left| \sum_{k,l} \langle \psi_0 | \sum_i r_i | \psi^k \rangle \langle \psi^k | H_{el} | \psi^l \rangle \right|^2$$

H_{el} ist die vollständige Elektron-Gitterwechselwirkung (4.9) einschließlich der über die Spin-Bahn-Kopplung induzierten Terme (4.22); k, l summieren alle Basisfunktionen des angeregten Zustands. Setzt man die Funktionen (5.4) in (5.19) ein, so findet man

für die A-Bande

$$(5.20a) \quad \overline{E}_A^2 = (A'_A)^2 \langle Q_1^2 \rangle + 4 \left\{ \frac{(B'_A)^2}{3} \langle Q_{3i}^2 \rangle + \frac{(C'_A)^2}{2} \langle Q_{5i}^2 \rangle \right\}$$

für die C-Bande

$$(5.20b) \quad \overline{E}_C^2 = (A'_C)^2 \langle Q_1^2 \rangle + 4 \left\{ \frac{(B'_C)^2}{3} \langle Q_{3i}^2 \rangle + \frac{(C'_C)^2}{2} \langle Q_{5i}^2 \rangle \right\}$$

Die Parameter $A'_A \dots$ wurden bereits bei der Berechnung der Druckaufspaltung (5.18a,b) angegeben; sie sind hier jedoch für Frequenzen der Größenordnung $\omega \approx 10^{13}$ definiert. $\langle Q_{\alpha i}^2 \rangle$ ist das mittlere Amplitudenquadrat der Schwingung mit der Symmetrie Γ_{α}^+ und der effektiven Frequenz ω_{α}

$$(5.21) \quad \langle Q_{\alpha i}^2 \rangle = \langle Q_{\alpha j}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2 m_{\alpha} \omega_{\alpha}} \coth \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k T}$$

Ist ω_{α} etwa aus der Temperaturabhängigkeit der B-Bande⁽⁷⁾ oder aus Ramanspektren⁽³⁴⁾ bekannt, so können die Parameter $A_{Dr}^{11}, \dots$ usw. mit Hilfe von (5.20a,b) teilweise berechnet werden⁽¹⁵⁾.

5.3 Dissskussion und Vergleich der theoretischen Voraussagen mit dem Experiment

An experimentellen Daten stehen uns die Oszillatorenstärken und Halbwertsbreiten von A-, B- und C-Bande, die Änderungen der Oszillatorenstärken und die Aufspaltung dieser Banden unter achsialem Druck sowie die Verschiebung der A-Bande unter hydrostatischem Druck zur Verfügung.

Aus den Verhältnissen der Oszillatorenstärken von A- und C-Bande können mit Hilfe von (5.8) und (5.16) die Parameter μ^2 und ν^2 bestimmt werden. In Tabelle 7 sind außer μ^2 und ν^2 noch einige Verhältnisse dieser Größen angegeben.

Um die Parameter der Tabellen 5 und 6 aus den Meßwerten berechnen zu können, müssen wir zunächst die Größe der lokalen Verzerrung $\delta Q_{\alpha i}$ (4.15) unter Druck bestimmen. Zu diesem

Zweck benötigen wir den Abstand a des Zentralatoms zu den nächsten Nachbarn sowie die lokalen Elastizitätskoeffizienten s_{ij} der jeweiligen Verzerrung.

	μ^2	ν^2	$\frac{\mu^2}{\nu^2}$	$\frac{\mu}{\nu}$	$\frac{\nu^2}{\mu^2}$	$\frac{\nu}{\mu}$
KCl:Ga ⁺	0,9975	0,0025	400	20	0,0025	0,05
KCl:In ⁺	0,982	0,018	54	7,35	0,0185	0,136
KCl:Tl ⁺	0,834	0,166	5,0	2,23	0,20	0,45
KBr:Tl ⁺	0,792	0,208	3,8	1,95	0,26	0,51
KJ:Tl ⁺	0,800	0,200	4,0	2,0	0,25	0,50

Tabelle 7

Mischungsparameter, bestimmt aus dem Verhältnis der Oszillatorenstärken von A- und C-Bande⁽¹⁵⁾⁽³⁰⁾⁽³⁹⁾

Die Änderung von a nach dem Einbau eines Punktdefektes in den Kristall beträgt z.B. beim F-Zentrum nur einige Promille⁽³⁵⁾; für eine extreme Abschätzung kann man die Differenz der Ionenradien des Störions und des substituierten Kations zugrunde legen (Tabelle 8).

	$\frac{\Delta a}{a} \%$
NaCl:Tl ⁺	+17,8
KCl:In ⁺	0,0
KCl:Tl ⁺	+ 4,5
KBr:Tl ⁺	+ 4,2
KJ:Tl ⁺	+ 4,0
RbBr:Tl ⁺	0,0
RbJ:Tl ⁺	0,0

Tabelle 8

Differenz der Radien des Störions und des Kristallkations geteilt durch die halbe Gitterkonstante

	P [kbar]	β_{Lok} [kbar ⁻¹]
NaCl:Tl ⁺	0	$9,63 \cdot 10^{-3}$
NaBr:Tl ⁺	0	$4,98 \cdot 10^{-3}$
	100	$2,1 \cdot 10^{-3}$
NaJ:Tl ⁺	0	$10,0 \cdot 10^{-3}$
	15	$3,5 \cdot 10^{-3}$
KCl:Tl ⁺	0	$7,45 \cdot 10^{-3}$
KBr:Tl ⁺	0	$5,79 \cdot 10^{-3}$
KJ:Tl ⁺	0	$27,3 \cdot 10^{-3}$
	10	$6,54 \cdot 10^{-3}$
RbBr:Tl ⁺	0	$0,8 \cdot 10^{-3}$
RbJ:Tl ⁺	0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
KCl:In ⁺	0	$7,25 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9
Lokale Kompressibilitäten bestimmt nach (5.22)

Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten des Wirtskristalls (einige 10^{-3} bei $\Delta T = 100^\circ\text{K}$) kann vernachlässigt werden. Berechnet man die lokalen Verzerrungen mit dem Abstand a der nächsten Nachbarn des Wirtskristalls, so macht man außer beim NaCl:Tl⁺ einen Fehler von maximal 5%.

Viel schwerwiegender ist die Änderung der elastischen Konstanten des Wirtskristalls beim Einbau des Störions. Schon undotiertes KCl verringert z.B. seine Kompressibilität zwischen 20°K und 80°K um 1,5 % bei einer relativen Vergrößerung der Gitterkonstanten von nur etwa $0,5 \text{ ‰}$. Relative Änderungen von a der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} sowie völlig geänderte Abstoßungspotentiale nach Einbau des Störions lassen beträchtliche Änderungen der s_{ij} erwarten.

Für Tl⁺ und In⁺ dotierte Alkalihalogenide sind die Verschiebungen der A-Bande unter hydrostatischem Druck P bei Zimmertemperatur bekannt⁽³⁶⁾, so daß die Änderungen der Kompressibilität $\beta = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$ in der Umgebung der Störstelle mit Hilfe der Ivey-Relation abgeschätzt werden können.^{(37),(38)}

Nimmt man an, daß die Energie $\bar{E}$ eines elektronischen Übergangs am Störion nur von der Gitterkonstanten $2a$ des Wirtskristalls und der Art der nächsten Nachbarn abhängt, so läßt sich mit (5.22) die lokale Kompressibilität β_{Lok} bestimmen, wenn die Änderung der Übergangsenergie $\frac{d\bar{E}}{d(2a)}$ mit der Gitterkonstanten bekannt ist.

$$(5.22) \quad \frac{d\bar{E}}{dP} = \frac{d\bar{E}}{d(2a)} \cdot \frac{d(2a)}{dP} ; \quad \frac{3 da}{a} = \frac{dV}{V} = -\beta_{\text{Lok}} dP$$

In Abb.14 sind die so bestimmten relativen Änderungen der Kompressibilität für einige dotierte Alkalihalogenide aufgetragen. Tabelle 9 gibt die absoluten lokalen Kompressibilitäten für die gleichen Substanzen bei verschiedenem Druck an.

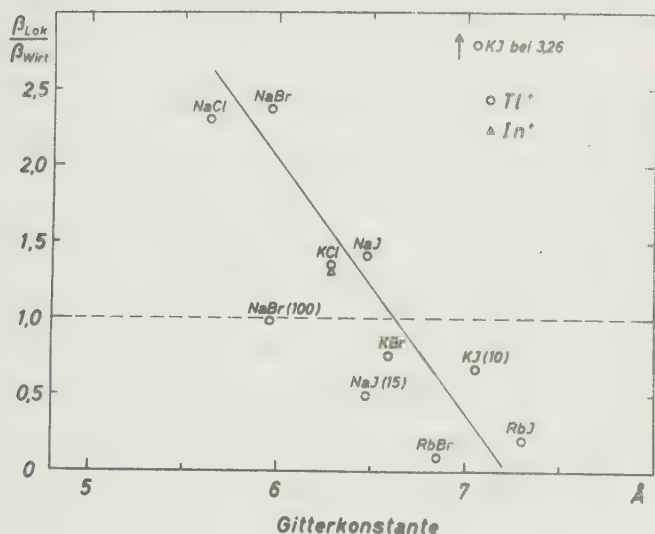


Abb.14. Relative Änderung der Kompressibilität beim Einbau eines Störions nach (5.22). In Klammern der Druck P in kbar wenn $\frac{d\bar{E}}{dP}$ nicht bei $P = 0$ bestimmt wurde.

Wir sehen, daß die lokale Kompressibilität im RbJ:Tl^+ nur ein fünftel, im NaBr:Tl^+ aber über das doppelte des Wertes im Wirtskristall beträgt. Das Ergebnis ist nicht leicht zu interpretieren, da gerade in Gittern mit zu wenig Platz für das Tl^+ Ion die Kompressibilität besonders hoch ist. Wir vermuten, daß dieses von der Bildung eines kovalent gebundenen Komplexes herrührt, der das Störion und seine nächsten Nachbarn umfaßt und werden im Kapitel 5.5 ausführlich darauf zurückkommen. Da die Bandenverschiebungen unter hydrostatischem Druck nur bei Zimmertemperatur vorliegen, können wir leider keine Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der lokalen elastischen Konstanten machen.

Die Größe der Verzerrungen $\delta Q_{\alpha i}$ ist also mit einer großen Unsicherheit belastet. Trotzdem verwendet man üblicherweise die elastischen Konstanten des Wirtskristalls zur Bestimmung der Parameter in den Tabellen 5 und 6. Man macht damit zumindest für den hydrostatischen Anteil (4.15) einen Fehler von etwa 50%

$$(5.23) \quad \Delta^1 = \frac{\beta}{3} \Rightarrow \Delta \Delta^1 = \frac{\Delta \beta}{3}$$

Das Verhältnis der relativen Änderung der Oszillatorenstärke der A- und C-Bande unter Druck ist eine Konstante (5.24), Tabelle 5, die nicht mehr von der Verzerrung $\delta Q_{\alpha i}$ abhängt.

$$(5.24) \quad \frac{\Delta f}{f}|_A : \frac{\Delta f}{f}|_C = \frac{\mu^2}{\nu^2}$$

Die Änderung der Oszillatorenstärke der A-Bande wird durch den Faktor $\frac{\mu}{\nu}$ verstärkt, bei der C-Bande wird $\frac{\Delta f}{f}|_C$ um den Faktor $\frac{\nu}{\mu}$ verkleinert Tabelle 5 und 7. Wir erwarten, daß sich besonders bei Störionen mit kleiner Spin-Bahn-Kopplung d.h. mit großem Verstärkungsfaktor die Oszillatorenstärke der A-Bande unter achsialem Druck merklich ändert; die relativen Oszillatorenstärkeänderungen $\frac{\Delta f}{f}|_C$ der C-Bande sind in diesem Fall wesentlich kleiner. Bei den Störionen mit großer Spin-Bahn-Kopplung z.b. beim Tl^+ ist der Wert $\frac{\Delta f}{f}$ für die A-Bande immer noch 4-5 mal größer als für die C-Bande. Von den von uns untersuchten Systemen konnte nur bei der A-Bande im $KCl:In^+$ - dem Ion mit der kleinsten Spin-Bahn-Kopplung - eine deutliche Änderung der Oszillatorenstärke unter achsialem Druck gefunden werden; die von der Theorie vorausgesagte über 50 mal kleinere relative Änderung der Oszillatorenstärke der C-Bande liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Besonders interessant wären Druckmessungen an mit Gallium dotierten Alkalihalogeniden, bei denen wir wegen der kleinen Spin-Bahn-Kopplung noch dreimal höhere Änderungen von $\frac{\Delta f}{f}|_A$ als beim $KCl:In^+$ erwarten Tabelle 7.

Auch das Verhältnis der Druckaufspaltungen von A- und C-Bande hängt nicht von den lokalen Verzerrungen $\delta Q_{\alpha i}$ des Komplexes ab. Wir können diesem Wert daher ein größeres

Vertrauen als den Aufspaltungsparametern selbst entgegenbringen. In Tabelle 10 sind die von uns gemessenen Werte angegeben.

	T	P [001]	P [011]	$\frac{\nu^2 - \frac{\mu^2}{2}}{\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}}$
KCl:In ⁺	23°K	-0,92 ± 0,13	-0,58 ± 0,08	-0,48
KBr:Tl ⁺	22°K	-0,51 ± 0,07	-0,52 ± 0,07	-0,27
	78°K	-0,51 ± 0,07	-0,51 ± 0,07	
KJ:Tl ⁺	22°K	-0,95 ± 0,13	-0,65 ± 0,08	-0,25

Tabelle 10

Verhältnis der Druckaufspaltungen
und C-Bande

$$\frac{\Delta \bar{E}_A}{\Delta \bar{E}_C}$$

von A-

Diese Verhältnisse werden nach (5.18a,b) und Tabelle 8 durch

$$(5.25) \quad \frac{\Delta \bar{E}_A}{\Delta \bar{E}_C} = \frac{(\nu^2 - \frac{\mu^2}{2})B_{Dr}^{11} + \mu^2 B_{so}^{33} - 2\mu\nu B_{so}^{13}}{(\mu^2 - \frac{\nu^2}{2})B_{Dr}^{11} + \nu^2 B_{so}^{33} + 2\mu\nu B_{so}^{13}}$$

beschrieben. Für Verzerrungen der Symmetrie Γ_c^+ ist B durch C zu ersetzen. Vernachlässigt man die Änderung der Spin-Bahn-Kopplung durch den Druck, so hängt das Aufspaltungsverhältnis (5.25) für nichtkubische Verzerrungen nur noch von μ^2 und ν^2 ab (5.26) ⁽¹⁵⁾.

$$(5.26) \quad \left. \frac{\Delta \bar{E}_A}{\Delta \bar{E}_C} \right|_{H_{so}^{Dr} = 0} = \frac{\nu^2 - \frac{\mu^2}{2}}{\mu^2 - \frac{\nu^2}{2}}$$

In der letzten Spalte der Tabelle 10 sind die so berechneten Verhältnisse (5.26) angegeben. Die Werte für μ^2 und ν^2 sind der Tabelle 7 entnommen. Die gemessenen Aufspaltungen haben zwar das richtige Vorzeichen, ihr Betrag ist jedoch im Durchschnitt um den Faktor 2 zu groß. Das verschiedene Vorzeichen von A- und C-Bandenaufspaltung liegt an der unter-

schiedlichen Multiplizität der angeregten Zustände. Wir haben hier ein Mittel die Multiplizität eines elektronischen Zustandes mit Hilfe von achsialem Druck aus dem Vorzeichen der Aufspaltung zu bestimmen⁽²⁸⁾. Es sei darauf hingewiesen, daß der gleiche Effekt auch bei der quadratischen Aufspaltung der Banden im äußeren elektrischen Feld (quadratischer Starkeffekt) zu erwarten ist. In Kapitel 6 werden wir die große Ähnlichkeit von achsialem Druck und elektrischem Feld genauer begründen und beide Meßmethoden gegeneinander abwägen.

Obwohl die Bandenaufspaltungen Tabelle 1 und Ref.(3) selbst stark temperaturabhängig sind, finden wir beim KBr:Tl⁺, Tabelle 10, keine Temperaturabhängigkeit des Aufspaltungsverhältnisses. Dieses beweist, daß die gesamte Temperaturabhängigkeit unserer Effekte durch die Verzerrungen $\delta Q_{\alpha i}$ und damit durch die Temperaturabhängigkeit der lokalen elastischen Konstanten am Störzentrum verursacht wird.

Aus den Bandenaufspaltungen Tabelle 6 und den Oszillatorenstärkenänderungen der A-Bande unter Druck kann man bei Verwendung der Konstanten s_{ij} des Wirtskristalls und von μ^2 und ν^2 Tabelle 7 die Parameter der Gleichungen (14a,b) für KCl:In⁺ berechnen Tabelle 11.

	T	B_{Dr}^{11}	B_{SO}^{33}	B_{SO}^{13}	C_{Dr}^{11}	C_{SO}^{33}	C_{SO}^{13}	
KCl:In ⁺	23°K	-0,76	+0,29	-0,039	+1,28	-0,074	+0,23	eV/Å

Tabelle 11 Aufspaltungsparameter im KCl:In⁺

	T	B_A^1	B_C^1	C_A^1	C_C^1	B	C	
KCl:In ⁺	23°K	+0,68	-0,74	-0,78	+1,34	+0,16	-0,054	eV/Å
KBr:Tl ⁺	23°K	+0,14	-0,27	-0,28	+0,54	—	—	eV/Å
KJ:Tl ⁺	23°K	+0,070	-0,074	-0,11	+0,17	—	—	eV/Å

Tabelle 12 Die Parameter werden in der Literatur⁽¹⁵⁾ folgendermaßen bezeichnet : $B_A^1 = b_2^1$, $C_A^1 = c_2^1$

Wir sehen, daß die Spin-Bahn-Kopplungsparameter kleiner aber durchaus vergleichbar mit den reinen Druckmatrixelementen sind. Leider konnte die Oszillatorenstärkenänderung der A-Bande in KBr:Tl^+ und KJ:Tl^+ aus den genannten Gründen nicht genau genug gemessen werden, um auch für diese Systeme die Parameter zu bestimmen. In Tabelle 12 sind daher die einfachen Aufspaltungsparameter der Tabelle 6 für die von uns untersuchten Substanzen angegeben.

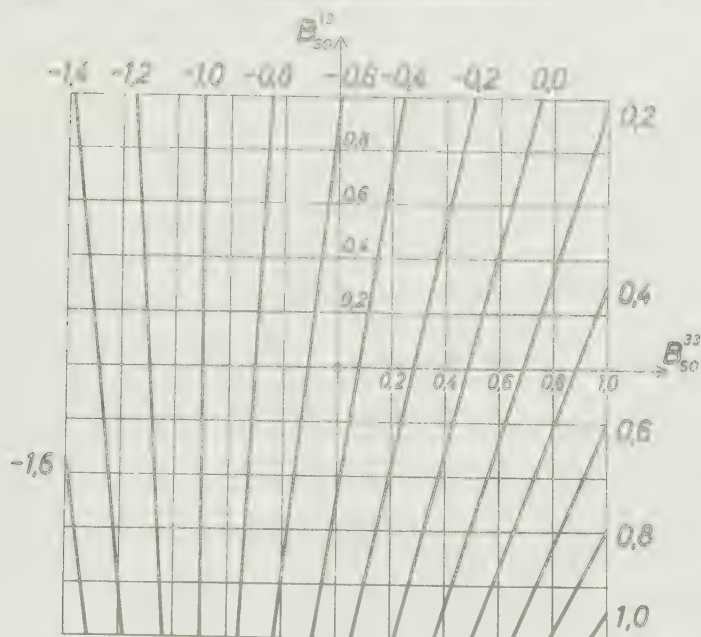


Abb.15. Aufspaltungsverhältnis $\frac{\Delta \bar{E}_A}{\Delta \bar{E}_C}$ für KCl:In^+ über der Parameterebene B_{SO}^{33} , B_{SO}^{13} .

In Abb.15 ist das Aufspaltungsverhältnis (5.25) (für $B_{Dr}^{11} = 1$) in der Ebene B_{SO}^{33}/B_{Dr}^{11} , B_{Dr}^{13}/B_{Dr}^{11} für KCl:In^+ ($\mu^2 = 0,982$, $\nu^2 = 0,018$) aufgetragen. Für Γ_5^+ Verzerrungen ist nur B durch C zu ersetzen. Abb.16 zeigt das analoge Diagramm für KBr:Tl^+ ($\mu^2 = 0,792$, $\nu^2 = 0,208$) und somit praktisch auch für KJ:Tl^+ ($\mu^2 = 0,800$, $\nu^2 = 0,200$). Die Aufspaltungsverhältnisse der Tabelle 10 erlauben in beiden Fällen Parameterwerte im 2. Quadranten, die von gleicher Größenordnung wie im KCl:In^+ sind.

Für das Verhältnis der hydrostatischen Bandenverschiebung (5.18a,b) erhält man

$$(5.27) \quad \frac{\Delta \bar{E}_A}{\Delta \bar{E}_C} \Big|_H = \frac{A_{Dr}^{11} + \mu^2 A_{So}^{33} - 2\mu\nu A_{So}^{13}}{A_{Dr}^{11} + \nu^2 A_{So}^{33} + 2\mu\nu A_{So}^{13}}$$

Läßt man die Spin-Bahn-Kopplungsterme weg, so findet man $\Delta\bar{E}_A/\Delta\bar{E}_C|_u = 1$. Hochheimer⁽⁴⁰⁾ fand im CsJ:In⁺ bei 78°K für dieses Verhältnis ein negatives Vorzeichen. Im CsJ:In⁺ scheint daher A_{SO}^{33} dem Betrage nach größer als A_{Dr}^{11} aber wie bei den nichtkubischen Verzerrungen von entgegengesetztem Vorzeichen zu sein.

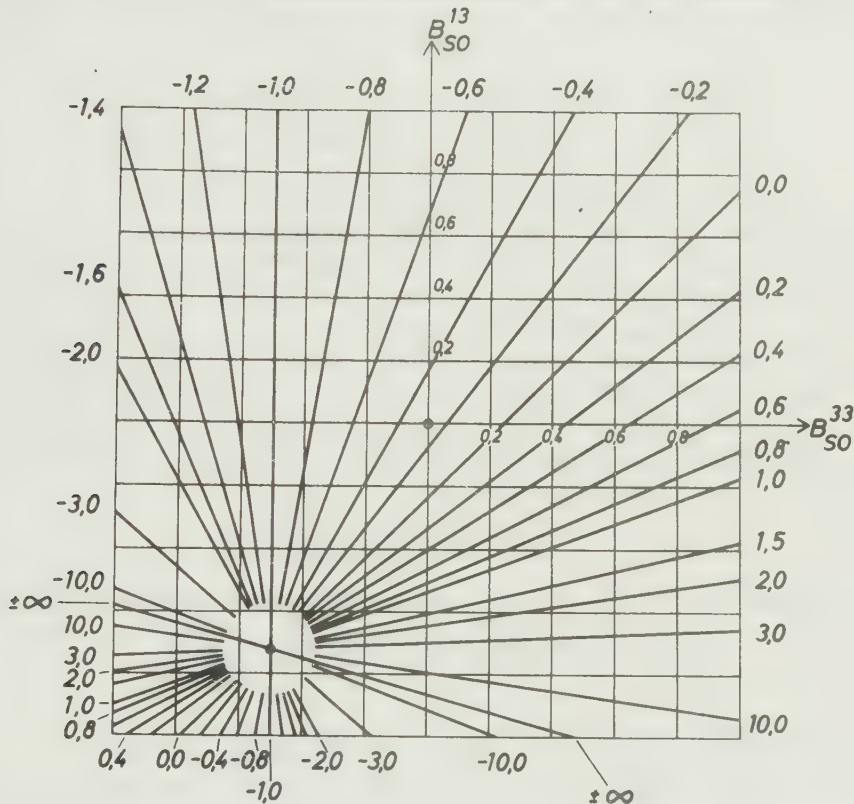


Abb.16. Aufspaltungsverhältnis $\Delta\bar{E}_A/\Delta\bar{E}_C$ für KBr:Tl⁺ und KJ:Tl⁺ über der Parameterebene B_{SO}^{33} , B_{SO}^{13} .

Die Parameter $(A'_{A,C})^2$, $\frac{1}{3}(B'_{A,C})^2 + \frac{1}{2}(C'_{A,C})^2$ wurden für einige Tl⁺ dotierte Alkalihalogenide von Bimberg u. Mitarb.⁽¹⁵⁾ aus den 2. Momenten der A- und C-Bande berechnet. Dabei zeigt es sich, daß die so bestimmten nichtkubischen Parameter $B'_{A,C}$ und $C'_{A,C}$ etwa drei mal größer als die gleichen aus Druckaufspaltungen ermittelten Parameter sind. Für den kubischen Parameter A'_A liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier sind die aus Druckmessungen bei Zimmertemperatur bestimmten Werte im KCl:Tl⁺ 2,5 mal größer als die aus den 2. Momenten berechneten

Werte; beim KBr:Tl^+ ist die Diskrepanz kleiner und verliert sich fast ganz beim KJ:Tl^+ . Auch die druckinduzierte Spin-Bahn-Kopplung ändert dieses Ergebnis nicht, da bei beiden Methoden formal völlig gleiche Abhängigkeit von diesem Zusatzterm vorliegt.

Wir haben bereits begründet, warum wir die gesamte Temperaturabhängigkeit unserer Effekte den Kraftkonstanten an der Störstelle zuschreiben. Es zeigt sich nun, daß die Temperaturabhängigkeit der volumenändernden Γ_3^+ Verzerrung größer als die ^{der}Scherung (Symmetrie Γ_5^+) ist. Tabelle 13.

	KCl:Tl^+		KBr:Tl^+		KJ:Tl^+	
	Γ_3^+	Γ_5^+	Γ_3^+	Γ_5^+	Γ_3^+	Γ_5^+
$\frac{\Delta \bar{E}_A(23^\circ\text{K})}{\Delta \bar{E}_A(78^\circ\text{K})}$	1,32	1,02	1,31	1,11	1,18	0,90
$\frac{\Delta \bar{E}_C(23^\circ\text{K})}{\Delta \bar{E}_C(78^\circ\text{K})}$	—	—	1,30	1,08	—	—

Tabelle 13

Aufspaltungsverhältnisse der A- und C-Bande bei
verschiedenen Temperaturen

Steckt man die gesamte Temperaturabhängigkeit in die Elastizitätskoeffizienten s_{ij} , so geben die Werte der Tabelle 13 gleichzeitig die relativen Änderungen der s_k (4.15) zwischen 20°K und 78°K bezüglich $s_k(78^\circ\text{K})$ an. Der besonders im KCl:Tl^+ zu kleine hydrostatische Parameter $A'_{A,C}$ kann also durch die härteren Federn bei Zimmertemperatur erklärt werden; die kubischen Verzerrungen sind ja stark volumenverändernd und daher sicher temperaturabhängig. Die hydrostatische Druckverschiebung der Banden ist vermutlich bei 20°K so groß, daß ein ähnliches Verhältnis wie bei den nichtkubischen Parametern zu den mit Hilfe des 2. Momentes bestimmten Parametern besteht. Wir sehen hier einen wichtigen Grund, warum Absorptionsmessungen unter hydrostatischem Druck bei tiefen Temperaturen rasch vorangetrieben werden sollten.

Die kubischen Druckparameter bei Zimmertemperatur können also nicht gut als Vergleichsmaterial herangezogen werden. Die Diskrepanz der auf zweierlei Weise bestimmten

nichtkubischen Parameter $B'_{\lambda,0}$ und $G'_{\lambda,0}$ wird hauptsächlich durch die Frequenzabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten der Elektron-Gitterwechselwirkung verursacht. Im nächsten Kapitel geben wir eine ausführliche Begründung dieses Effektes an Hand der Molekülbindung des Störions an seine Umgebung.

Wir haben in diesem Kapitel versucht die Anomalien der Druckaufspaltung durch Änderung des Spin-Bahn-Kopplungsoperators durch axialen Druck zu erklären. Weitere Aussagen an Systemen wie $KCl:Ga^+$ werden helfen diese Effekte zu verstehen und wir hoffen auf ein wenig beachtetes aber interessantes Thema hingewiesen zu haben.

5.4 Die Energieflächen der Elektronenkonfiguration ns^2 und $nsnp$ in der Born-Oppenheimer-Näherung

Bis jetzt haben wir uns mit den durch äußere Felder verursachten Pauschaleffekten an der A- und C-Bande beschäftigt, ohne die einzelnen Energieflächen (4.6) über dem Raum der Symmetriekoordinaten explizit auszurechnen. Dazu muß die Säkular determinante der 12 Eigenfunktionen (5.4) bezüglich des Hamiltonoperators (4.12) für alle möglichen Parameteransätze Q und, falls der Kristall durch äußere Felder statisch verzerrt ist, auch für gewisse feste Q_0 gelöst werden. Hat man die Energieflächen des Hamiltonoperators (4.11) berechnet, so kann man ganz analog zur Berechnung von Zustandslichtern bei Dispersionskurven die Form der Bande des elektronischen Übergangs bestimmen und die Änderung dieser Bandenform unter äußeren Feldern angeben. Auf diese Weise ist die Bandenform von der A- und C-Bande sowie ihre Änderung unter elastischen und magnetischen Feldern berechnet worden. Im folgenden geben wir einen kurzen Überblick über die gewonnenen Ergebnisse, um anschließend einige spezielle Probleme etwas eingehender zu untersuchen.

Da die energetische Entartung der Funktionen (5.4) bereits durch die Austauschwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben ist, kann ihre Wechselwirkung in erster Näherung vernachlässigt werden. Toyozawa und Inoue⁽¹¹⁾ konnten zum ersten Mal die dreifache Struktur der C-Bande in Blei, Zinn und Indium dotierten Alkalihalogeniden durch die Wechselwirkung der einzelnen entarteten Elektronenwellenfunktionen der Symmetrie Γ_4^- über Gitterverzerrungen der Symmetrie

erklären (Jahn-Tellereffekt). Wir haben die Wechselwirkungsmatrix (5.12) für dieses spezielle Problem bereits angegeben. Setzt man alle Verzerrungen $Q_{\alpha j}^{+}$ mit $\alpha \neq 5$ gleich Null und löst die Säkulargleichung, so erhält man über dem Raum der Q_5 -Verzerrungen drei unabhängige Energieflächen $E_i(Q_5)$, $i = 1, 2, 3$ mit entsprechenden Eigenfunktionen ψ_i . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein elektronischer Übergang bei einer festen Gitterverzerrung Q erfolgt, ist im klassischen Frank-Condon-Modell proportional der Besetzungswahrscheinlichkeit $\exp(-\frac{E_0(Q)}{kT})$ der Verzerrung Q bei der Temperatur T und proportional dem Quadrat des Dipolmatrixelementes $\langle \psi_0 | P_\eta | \psi_i \rangle$; η kennzeichnet die Polarisationsrichtung des Lichtes.

$$(5.28) \quad d f_\eta \sim \sum_i e^{-\frac{E_0(Q)}{kT}} |\langle \psi_0 | P_\eta | \psi_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_0 - E_i(Q)) dQ$$

$E_0(Q)$ ist die Energiefläche des Grundzustandes, dQ das Volumenelement im Raum der Verzerrungen, E_0 der Energieabstand vom Grund- zum angeregten Zustand bei $Q = 0$. $\delta(\hbar\omega - E_0 - E_i)$ sorgt für die Energieerhaltung. Die Form der Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist das Integral von (5.28) über den Q -Raum; die Integration erfolgt numerisch und liefert die Dreifachstruktur der C-Bande. Nur Jahn-Teller-aktive Verzerrungen, welche die elektronischen Wellenfunktionen x, y, z eines Γ_4^- Zustandes mischen, können eine typische Mehrfachstruktur der Absorptionsbanden hervorrufen. Da dieses nur bei Verzerrungen der Symmetrie Γ_5^+ eintritt, - nur diese Verzerrungen besitzen Matrixelemente außerhalb der Diagonalen der Matrix (5.12) - genügen diese Verzerrungen, um die Form der Absorptionsbande zu verstehen. ⁽¹¹⁾

Zur Berechnung der Bandenform der A-Bande genügt es nicht, die Zustände $|A^i\rangle$ getrennt von den übrigen Zuständen zu betrachten, da die Wechselwirkungsmatrix die gleiche Form (5.12) wie bei der C-Bande besitzt und somit die gleiche Dreifachstruktur erzeugt. Die Wechselwirkung der Zustände $|A^i\rangle$ mit $|B^i\rangle$ verschiebt das mittlere Bandenmaximum zu niedrigeren Energien, so daß die beiden niederenergetischen Maxima über-

⁺) Im folgenden werden statische Verzerrungen Q_0 nicht berücksichtigt, sodaß nach (4.10) $q = Q$ gesetzt werden kann. Für $Q \neq 0$ setze $Q \rightarrow Q + Q_0$.

lappen und die A-Bande Doublettstruktur erhält (Abb.5). Die vollständige Wechselwirkungsmatrix der Zustände $|A^i\rangle$, $|B^i\rangle$ und $|C^i\rangle$ für Verzerrungen der Symmetrie Γ_1^+ , Γ_3^+ und Γ_5^+ ist z.B. von Honma angegeben worden (33).

Cho (12) hat bei zusätzlicher Annahme einer statischen Verzerrung des Kristalls durch achsialen Druck die Änderung der Form der C-Bande, leider nicht die der A-Bande mit (5.28) bestimmt sowie den magnetischen zirkularen Dichroismus beider Banden berechnet. Seine Ergebnisse zeigen, daß sich die Tripletstruktur der C-Bande kaum in der Änderung der Bandenform unter Druck widerspiegelt. Die von uns gemessene Differenz $K_{||} - K_{\perp}$ unter achsialem Druck hat stets die Form der Ableitung xe^{-x^2} einer Gaußkurve und befindet sich daher in sehr guter Übereinstimmung mit den numerischen Berechnungen.

Wir haben bereits im Kapitel 4.11 auf den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung an Orten im Q-Raum, an denen die Potentialblätter des Kernhamiltonoperators entartet sind, hingewiesen. Ein solcher Entartungspunkt ist sicher der Punkt $q = Q = 0$, an dem die Elektron-Gitterwechselwirkung H_{el} (4.10) verschwindet. Der Hamiltonoperator ist nach Berücksichtigung des ersten Terms von (4.12) in der Gegend von $Q = 0$ bezüglich der linearen Glieder von H_{el} diagonal; alle Wechselwirkungen höherer Ordnung, die die Eigenfunktionen ψ_i der Energieblätter $E_i(Q)$ mischen, verletzen jedoch die Bedingungen der Born-Oppenheimer-Näherung. Sind diese Wechselwirkungen klein gegenüber den linearen Wechselwirkungsgliedern, so sind nur in der unmittelbaren Umgebung von $Q = 0$ die Matrixelemente $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$ vergleichbar mit dem Abstand $E_i(Q) - E_j(Q)$ der Energieblätter. Für etwas größere $|Q|$ gilt dann $|\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle| \ll |E_i - E_j|$ und die Born-Oppenheimer-Näherung ist anwendbar. Die Anwendbarkeit der Näherung zur Berechnung der Bandenform bei Systemen der Konfiguration $ns^2 \rightarrow nsp$ zeigt daher, daß die Born-Oppenheimer-Näherung nur in einem nicht ins Gewicht fallenden Bereich des Q-Raumes verletzt ist, und alle anderen Wechselwirkungen neben den Γ_1^+ , Γ_3^+ und Γ_5^+ Verzerrungen mit Recht vernachlässigt werden können. Der hohe Anregungszustand nach dem elektronischen Übergang ermöglicht außerdem die Behandlung von Q als klassische Koordinate.

Keine der bekannten Emissionsbanden an $ns^2 \rightarrow nsp$ Systemen besitzt Mehrfachstruktur. Dieses ist nicht weiter

verwunderlich, da der Jahn-Teller-Effekt die Symmetrie des angeregten Zustandes so weit erniedrigt, daß die Entartung im relaxierten angeregten Zustand völlig aufgehoben ist.

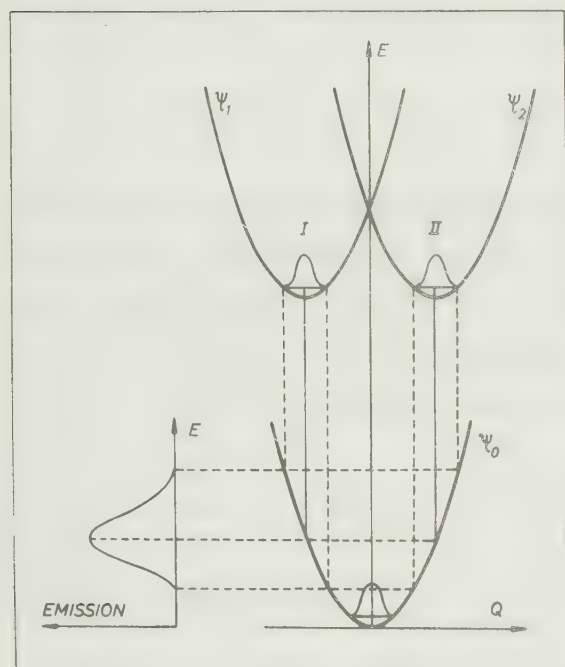


Abb.17. Emission im Konfigurationskoordinatenmodell

Beispiel für eine Energieflächenberechnung diskutieren. Unter Vernachlässigung der Γ_1^+ - und Γ_5^+ -Verzerrungen erhält man aus der Wechselwirkungsmatrix (5.12) die Säkulargleichung (5.29) für die Eigenwerte.

$$(5.29) \quad \begin{vmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} BQ_{31} + BQ_{32} - E & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} BQ_{31} - BQ_{32} - E \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} BQ_{31} - E \end{vmatrix} = 0$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen können direkt abgelesen werden.

In Abb.17 ist angedeutet, daß sich zwar nach der Relaxation aus Symmetriegründen mehrere Gleichgewichtslagen I und II einstellen, aus denen jedoch stets die gleichen Emissionen erfolgen. Tomura u. Mitarb.⁽⁴¹⁾ zeigten, daß die Emission in Tl^+ dotiertem KCl polarisiert ist und bestimmten den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur. Es stellt sich heraus, daß die polarisierte Emission allein durch die Annahme einer Γ_3^+ Verzerrung des angeregten Zustandes der A-Bande verstanden werden kann.

Wir wollen den Fall der Emission aus einem Zustand der Symmetrie Γ_4^- hier kurz als

Man findet

$$\begin{aligned}
 E_1 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{B} Q_{31} + \mathcal{B} Q_{32} & \psi_1 &\triangleq x \\
 (5.30) \quad E_2 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{B} Q_{31} - \mathcal{B} Q_{32} & \psi_2 &\triangleq y \\
 E_3 &= \frac{2}{\sqrt{3}} \mathcal{B} Q_{31} & \psi_3 &\triangleq z
 \end{aligned}$$

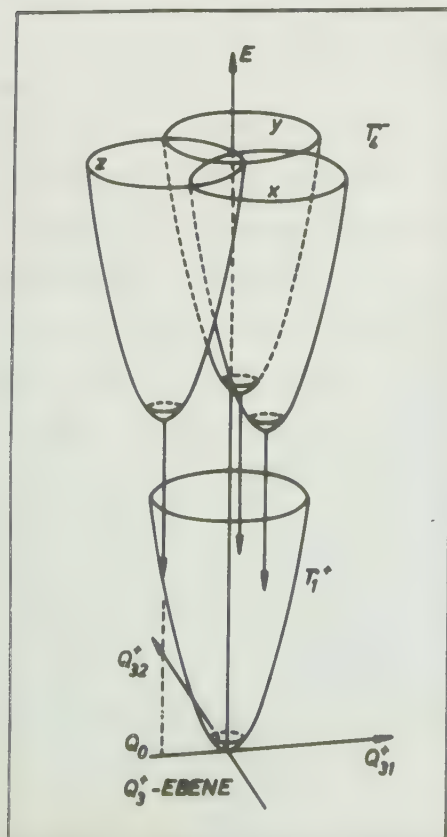
Die Born-Oppenheimer-Näherung schreibt uns nun vor, den Kernhamiltonoperator (4.8) für alle drei Energieflächen über dem Raum Q_{31}, Q_{32} zu lösen. Wir setzen für $V_1(Q) = k(Q_{31}^2 + Q_{32}^2)$ ein harmonisches Potential an und erhalten: für die Wellenfunktion x

$$H_{\ell}^{B0} = T_{\ell} + k(Q_{31}^2 + Q_{32}^2) + E_1(Q)$$

$$(5.31) \text{ für } y \quad H_{\ell}^{B0} = T_{\ell} + k(Q_{31}^2 + Q_{32}^2) + E_2(Q)$$

$$\text{für } z \quad H_{\ell}^{B0} = T_{\ell} + k(Q_{31}^2 + Q_{32}^2) + E_3(Q)$$

Die drei Potentialflächen sind achsenparallele Paraboloiden im Q, E -Raum, die in der Q_3 -Ebene um 120° gegeneinander versetzt sind (Abb.18).



Der elektronische Grundzustand ψ_0 wird durch die Γ_3^+ -Verzerrung in linearer Näherung nicht berührt; seine Energiefläche ist ein Paraboloid um den Punkt $Q = 0$. In dieser Gegend des Q_3 -Raumes erfolgt die Absorption; strahlt man mit Licht, das in z -Richtung polarisiert ist ein, so regt man das System im Zustand des Paraboloids an u.s.w. Gleich nach der Absorption ist das System thermisch hoch angeregt, es hat aber noch seine volle Symmetrie; im Gleich-

Abb.18. Energieflächen eines Γ_1^+ und eines Γ_4^- Terms über dem Q_3^+ -Raum

gewicht befindet sich das System aber bei Q_0 im Minimum des z -Paraboloides. Durch Wechselwirkung mit dem übrigen Gitter gibt der Komplex daher solange Phononen ab, bis er sich am Punkt Q_0 (Abb.18) im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Die Verweilzeit im angeregten Zustand ist wesentlich größer als diese Relaxationszeit.

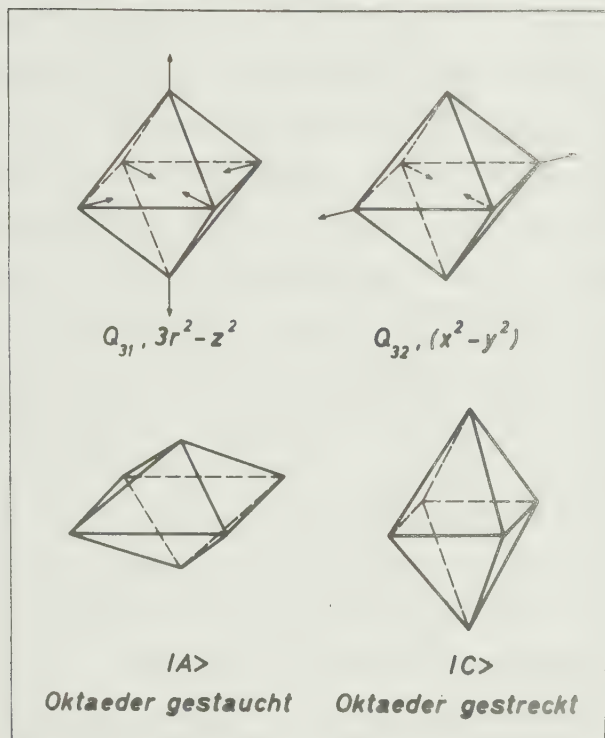


Abb.19. Gleichgewichtsverzerrung der Umgebung eines angeregten Tl^+ Störions.

Uns interessiert zunächst, wie die Jahn-Teller-Verzerrung des Komplexes am Punkt $(Q_0, 0)$ der Q_3 -Ebene aussieht. Wir kennen das Verzerrungsbild des Q_3 -Raumes im normalen Ortsraum und wissen daher, daß die drei Minima der verschiedenen Paraboloiden einer Stauchung bzw. Streckung des Oktaeders nach den drei Kristallachsen hin entsprechen Abb.19. Staucht man den Kristall in z -Richtung durch äußeren Druck, so wird eine mögliche Jahn-Tellerstauchung des Oktaeders in dieser Richtung energetisch unterstützt, einer Elongation wird aber entgegengewirkt. Das heißt nun aber, daß das z -Paraboloid über dem Q_3 -Raum unter äußerem Druck energetisch abgesenkt wird, wenn der Oktaeder gestaucht war, aber angehoben, wenn er gestreckt war. Die beiden anderen Paraboloiden werden immer entgegengesetzt zum z -Paraboloid längs der Energieachse bewegt, da eine z -Stauchung durch einen konstanten

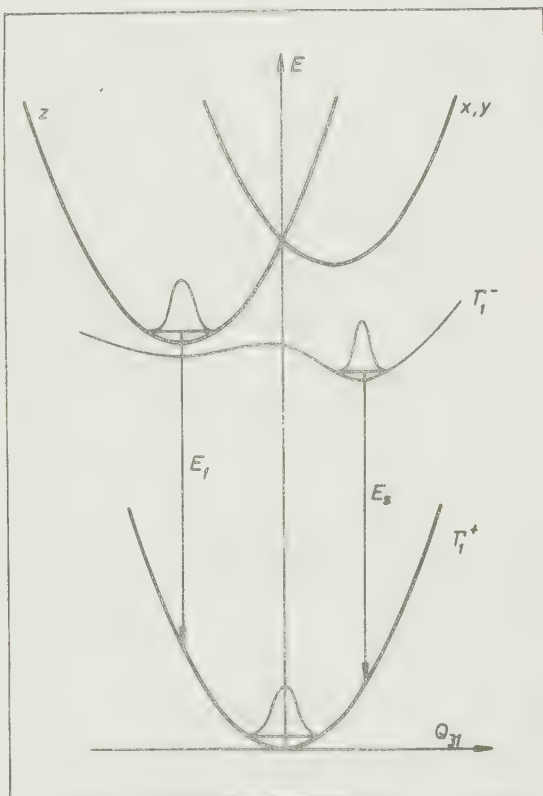
Zusatzterm δQ_{31} in der Diagonalen von (5.29) dargestellt wird ($Q_{31} \rightarrow Q_{31} + \delta Q_{31}(P)$). Wir können aus der Aufspaltung der Banden unter achsialem Druck in $[001]$ -Richtung daher sofort die Art des Relaxationsgleichgewichtes des angeregten Zustandes im Ortsraum erfahren. Bei allen von uns untersuchten Systemen der Konfiguration $ns^2 \rightarrow nsp$ war die Aufspaltung $\bar{E}_n - \bar{E}_1 = \bar{E}_2 - \bar{E}_y$ der A-Bande negativ, für die C-Bande war sie positiv Tabelle 1-3. Bei der A-Bande wird das z-Paraboloid also abgesenkt, der relaxierte Zustand entspricht daher einem gestauchten Oktaeder; bei der C-Bande wurde das Paraboloid angehoben, der relaxierte Zustand der C-Bande entspricht daher einem gestreckten Oktaeder (Abb. 19). Die quantitative Absenkung oder Anhebung kann ohne Schwierigkeit den Gleichungen (5.30) entnommen werden. Bei z-Stauchung ist die Absenkung (Anhebung) des z-Paraboloids z.B. stets doppelt so groß wie die Anhebung (Absenkung) der x- und y-Paraboloiden.

Unser Verfahren, die Jahn-Tellerverzerrungen aus den Absorptionsmessungen zu bestimmen, hat den großen Vorteil, daß die Verzerrung bei der C-Bande auch dann gemessen werden kann, wenn die C-Bandenanregung strahlungslos an den angeregten Zustand $|A\rangle$ der A-Bande abgegeben wird und aus diesem emittiert.

Diese Emission hat im $KCl:Tl^+$ die besondere Eigenschaft, daß sie aus zwei energetisch nicht zu trennenden Emissionen mit sehr verschiedener Abklingzeit besteht⁽⁴¹⁾. Die Emission mit der kurzen Abklingzeit $\tau_f \approx 10^{-8} \text{ sek}$ ist bei niedriger Temperatur polarisiert und wird dem angeregten Zustand $|A\rangle$ zugeordnet, d.h. sie erfolgt aus den Minima der Paraboloiden (Abb. 18). Es war naheliegend zu vermuten, daß die Emission mit der langen Abklingzeit $\tau_s \approx 10^{-3} \text{ sek}$ und der höheren Quantenausbeute⁽⁴²⁾ aus dem Zustand $|^3P_0\rangle$ mit dem Transformationsverhalten Γ_1^- in O_h (Abb. 13) erfolgt. Man versteht nun aber nicht, warum auch diese langsame Emission bei tiefer Temperatur polarisiert ist. Dieses kann nur dann der Fall sein, wenn die Energiefläche des Zustandes $|^3P_0\rangle$ über dem Q-Raum außerhalb des Punktes $Q = 0$ Minima besitzt, aus denen die Emission erfolgt. Da der Zustand $|^3P_0\rangle$ nicht entartet ist, kann es sich bei diesen Minima nur um

Verbeulungen der Fläche im Q, E -Raum handeln. Spiller, Dultz und Gebhardt⁽⁴³⁾ konnten zeigen, daß solche Beulen bei der Wechselwirkung des Jahn-Teller-aufgespaltenen angeregten Zustandes der A-Bande mit dem Zustand $|^3P_0\rangle$ über Matrixelemente der Art $\langle A|V_3Q_3|\Gamma_5^-\rangle\langle\Gamma_5^-|V_5Q_5|^3P_0\rangle$ im Q_3 -Raum auftreten können. Abb.20 zeigt solche Minima des $|^3P_0\rangle$ Zustandes schematisch. Die Emissionsenergie E_s und E_f können auch bei verschiedener energetischer Lage der entsprechenden Minima zusammenfallen ($E_f = E_s$ Abb.20).

Abb.20. Energiefläche des Zustandes $|\Gamma_5^-\rangle = |^3P_0\rangle$ über dem Q_3^+ -Raum



Der elektronische Zwischenzustand $|\Gamma_5^-\rangle$ kann z.B. der angeregte Zustand der B-Bande sein. Auf diese Weise konnte die polarisierte Emission aus dem Zustand $|^3P_0\rangle$ qualitativ erklärt werden. Zur quantitativen Erklärung des Emissionsproblems muß insbesondere der strahlungslose Übergang vom relaxierten Zustand $|A\rangle$ in die Minima des Zustandes $|^3P_0\rangle$ sorgfältig studiert werden. Diese Aufgabe erfordert neue Untersuchungen der Relationsvorgänge an Störstellen und muß daher der Zukunft vorbehalten bleiben.

In neuester Zeit hat Grasso innerhalb der A-Bande in $KBr:Tl^+$ oszillierende Absorptionsänderungen beim Anlegen eines elektrischen Feldes gefunden. Seltsamerweise tritt

ein ähnlicher Effekt auch in Emission auf (44)(45). Trotz sorgfältigster Suche konnten wir mit echtem Druck keinen entsprechenden Effekt finden. Wir werden in Kapitel 6 zeigen, daß sich quadratische Feldeffekte und achsiale Druckeffekte entsprechen und glauben, daß Grasses Ergebnisse nur mit Hilfe von neuen theoretischen Konzeptionen erklärt werden können.

5.5 Das Störzentrum im Molekülbild

Wir haben bereits bei der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung im Kapitel 4.23 auf die Bedeutung einer kovalenten Bindung zwischen Zentralatom und Liganden hingewiesen und konnten insbesondere aus der reduzierten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ des Störions im Kristall die Beimischung von Ligandenfunktionen zu den Zuständen des Zentralatoms abschätzen. Läßt man den Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung am Liganden weg, so findet man

$$(5.32) \quad b^2 = \frac{\xi_{\text{frei}}}{\xi} - 1$$

Da man die Zentralfeldkovalenz ebenfalls wegläßt, wird dieses etwas dubiose Verfahren gerechtfertigt.

	eV	b^2
Freies In^+	0,29	-
$\text{NaCl}:\text{In}^+$	0,29	0,00
$\text{KCl}:\text{In}^+$	0,27	0,07
$\text{KBr}:\text{In}^+$	0,24	0,21
Freies Tl^+	0,98	-
$\text{NaCl}:\text{Tl}^+$	0,68	0,44
$\text{KCl}:\text{Tl}^+$	0,69	0,42
$\text{KBr}:\text{Tl}^+$	0,60	0,63
Freies Sn^{++}	0,47	-
$\text{KBr}:\text{Sn}^{++}$	0,37	0,27
Freies Pb^{++}	1,49	-
$\text{KCl}:\text{Pb}^{++}$	0,95	0,57

In Tabelle 14 ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ sowie der Kovalenzparameter b^2 (5.32) für eine Anzahl von dotierten Alkalihalogeniden aufgetragen. b^2 stimmt zumindest für die Bromide aus den genannten Gründen nur größenordnungsmäßig.

Tabelle 14. Kovalenzparameter b^2 bestimmt aus der reduzierten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten

Unter der Annahme, daß die Reduktion von ξ nur durch die Umnormierung (4.32) hervorgerufen wird, erhält man insbesondere bei den Tl^+ dotierten Kristallen starke Beimischungen von Ligandenfunktionen (über 50 %). Diese Mischung von Zuständen am Zentralatom und an den Liganden läßt es verwunderlich erscheinen, daß das Modell eines fast freien Ions im Kristallfeld der Symmetrie O_h die experimentellen Daten so gut beschreibt. Um diesen unglücklichen Zustand zu verstehen bedenken wir, daß sich das Kristallfeld unter den Elementen der Punktgruppe wie die Einheit transformiert und daher nur Funktionen gleicher Symmetrie miteinander mischt. Da die Multiplizität auch nach dem Einschalten der Russell-Saunders-Kopplung eine gute Quantenzahl ist, erhält man als Eigenfunktionen des nsp Systems im MO-Bild

$$({}^1P_1)_{MO} = N_1({}^1P_1 + b_1^1\gamma)$$

(5.33)

$$({}^3P_1)_{MO} = N_3({}^3P_1 + b_3^3\gamma)$$

${}^1\gamma$ und ${}^3\gamma$ sind Linearkombinationen aus Eigenfunktionen der Liganden, die sich wie Γ_4^- unter den Elementen der Punktgruppe O_h transformieren. $({}^1P_1)_{MO}$ und $({}^3P_1)_{MO}$ sind orthonormal. Da die Molekülfunktionen die gleichen Transformationseigenschaften und die gleiche Multiplizität wie die Kristallfeldfunktionen haben, erhält man nach dem Einschalten der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität

$$\begin{aligned} |C^i\rangle &= \mu |{}^1\Gamma_{4i}^-\rangle_{MO} + \nu |{}^3\Gamma_{4i}^-\rangle_{MO} \\ |A^i\rangle &= -\nu |{}^1\Gamma_{4i}^-\rangle_{MO} + \mu |{}^3\Gamma_{4i}^-\rangle_{MO} \end{aligned}$$

(5.34)

Formal geht man nun wie im Kristallfeldschema vor und erhält die gleichen Ergebnisse, nur enthalten die Matrixelemente des Drucks und der druckinduzierten Spin-Bahn-Kopplung jetzt auch Funktionen der Liganden. Damit können aber die im vorigen Kapitel beschriebenen Anomalien bei der Druckaufspaltung von A- und C-Bande nicht durch die alleinige Annahme einer Komplexbildung verstanden werden.

Die starke Beimischung von Ligandenfunktionen zu den Wellenfunktionen am Zentralatom Tabelle 14 gibt uns einen

Hinweis zum Verständnis der Diskrepanz zwischen den aus Druckaufspaltungen bzw. aus den zweiten Momenten der Banden bestimmten Aufspaltungsparametern (Kapitel 5.3). Die kovalente Bindung ist nach einer allgemeinen chemischen Erfahrung mit der Verschiebung von Ladungen vom Ligand zum Zentralatom verbunden; die Oxidationszahl des Zentralatoms nimmt ab. Diese Umladung reduziert die Ladungsdichte in den äußeren Bereichen des Komplexes und verkleinert damit das Abstößungspotential (Born-Mayerabstoßung) zwischen den Liganden und dem restlichen Kristall; die Federn in diesem Bereich werden weicher.

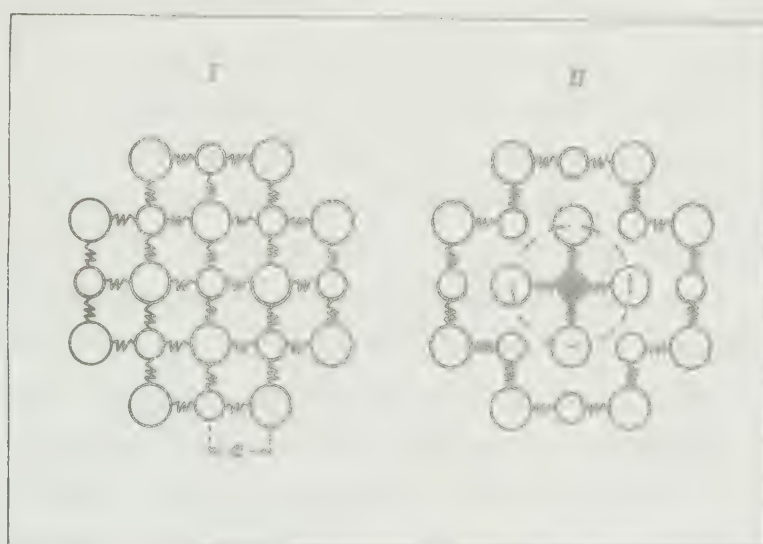


Abb.21. Modell eines kovalent gebundenen Molekülkomplexes im Ionenkristall

In Abb.21 ist der Übergang vom ionischen Modell I zum kovalent gebundenen Quasimolekül II, das in einen Ionenkristall eingebaut ist, schematisch angedeutet. Drückt man den Kristall von außen zusammen, so werden zunächst nur die weitheren äußeren Federn des Komplexes beansprucht, und das Kristallfeld am Zentralion ändert sich wegen der relativ großen Auslenkungen der übernächsten Nachbarn beträchtlich. Erst bei höherem Druck stoßen die positiv geladenen übernächsten Nachbarn auf den eigentlichen Komplex. Die dann verstärkte Annäherung der negativ geladenen Liganden kompensiert bei hohem Druck teilweise die Bandenverschiebung, die durch die Annähe-

rung der übernächsten Nachbarn hervorgerufen wird. Dieser Effekt wurde von Eppler und Drickamer⁽³⁵⁾ an Bandenverschiebungen unter hydrostatischem Druck in Tl^+ dotierten Jodiden gefunden. Die A-Bande von $KJ:Tl^+$ verschiebt sich z.B. bis etwa 2 kbar linear mit dem Druck ins Rote, oberhalb von 3 kbar nimmt diese Verschiebung auf ein Viertel des Betrages bei niedrigem Druck ab, bleibt jedoch linear. Die Verhältnisse beim $NaJ:Tl^+$ sind ähnlich; beim $NaBr:Tl^+$ tritt der Knick in der Verschiebung unter Druck erst oberhalb von 50 kbar auf. In Abb.14 zeigt sich diese Anomalie der Bandenverschiebung in den höheren lokalen Kompressibilitäten bei niedrigem Druck. Es ist zu verstehen, daß dieser Effekt nur bei den Tl^+ dotierten Jodiden und beim $NaBr:Tl^+$ gefunden wurde. Bei diesen Substanzen ist der Anteil der kovalenten Bindung am größten (Tabelle 14); außerdem können sich die kleinen Na^+ Ionen leichter als etwa die K^+ und Rb^+ Ionen in die Räume zwischen den großen J^- Ionen des Komplexes schieben. In den Kristallen mit ausgedehnten Kationen erwarten wir diese Disharmonien bei sehr kleinen Auslenkungen der übernächsten Nachbarn, so daß die Trennung der beiden Druckbereiche mit verschiedenen Kraftkonstanten kaum möglich sein dürfte. Im Gegensatz dazu befindet man sich beim $NaCl:Tl^+$ stets und beim $NaBr:Tl^+$ bis 50 kbar im Bereich weicher Federkonstanten. Die Gerade in Abb.14 kann daher als Maß für die Ablösung des Komplexes vom Restgitter gedeutet werden.

Unsere achsialen Druckmessungen bleiben stets im Bereich der weichen Federn d.h. bei der Verwendung der Kraftkonstanten des ungestörten Gitters müssen zu große Werte für die Matrixelemente (5.12a-c) herauskommen.

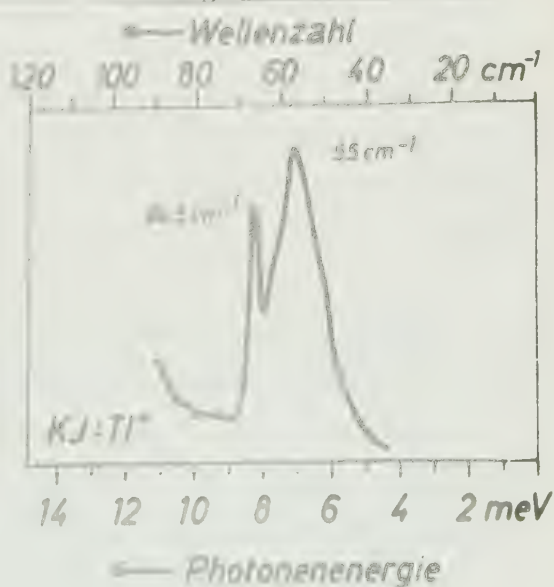


Abb.22. IR-Absorption in $KJ:Tl^+$ (nach K.Fußgänger⁽⁷⁾)

Die verschiedenen Werte, die man bei der Bestimmung dieser Matrixelemente mit schalltem Druck bzw. über die 3. Bandenmomente erhält, kommen daher, daß bei der statischen Messung mit Druck die äußeren Federn, bei der Bestimmung über die Eigenschwingungen und 2. Momente der Banden die Federn zwischen Zentralion und Ligand herangezogen werden müssen; zudem tragen die Spin-Land-Kopplungsterme hauptsächlich bei den Relativverschiebungen der nächsten Nachbarn gegen das Zentralion zur Halbwertsbreite der Banden bei. Die Frequenzen, die von Fußgänger⁽¹⁷⁾ und Rimberg u. Mitarb.⁽¹⁸⁾ aus der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke der 3-Bande bzw. aus der Halbwertsbreite von A- und C-Bande bestimmt wurden, sind daher stets effektive Frequenzen des Quasimoleküls.

Unser Federmodell Abb.21 läßt eine Abschätzung des Temperaturverhaltens der lokalen Kraftkonstanten zu. Im KJ:Tl^+ wurden von Sievers⁽⁴⁶⁾ IR-aktive Resonanzen bei 55 cm^{-1} und $64,5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden (Abb.22). Die Amplitude dieser Schwingung beträgt bei 100°K einige Hundertstel Angström. Da die Stauchung des Komplexes bei einigen Kilobar die gleiche Größenordnung hat, kann die Zone der weißen Federn zwischen Komplex und Restkristall auch durch die Schwingungen überbrückt werden. Bei höherer Temperatur werden dann die Federn der direkten Wechselwirkung des Komplexes mit dem Kristall beansprucht. Das bedeutet aber analog zur Verteilung der Federkonstanten unter hohem Druck eine Zunahme dieser Konstanten mit steigender Temperatur und liefert uns somit eine zwanglose Erklärung für die starke Abnahme unserer Druckeffekte mit zunehmender Temperatur. Damit wird auch das aus den Aufspaltungsverhältnissen von A- und C-Bande Tabelle 5 gewonnene Ergebnis, daß die gesamte Temperaturabhängigkeit^{der} Bandenaufspaltung unter Druck durch die lokalen Kraftkonstanten verursacht wird, bestätigt.

Die IR-Resonanzen geben uns eine weitere Stütze für unsere These vom abgetrennten Komplex im Restkristall (Abb.21). Bezeichnen wir mit k die Federkonstante der Feder zwischen Komplex und Kristall, mit m die Masse des als starr angenommenen Komplexes, so findet man mit Hilfe des Hookeschen Gesetzes für den Durchmesser ℓ des komprimierbaren Volumens

$$(5.35) \quad \ell = \sqrt{\frac{m \omega^2 / 6 \beta_{\text{Lok}} a^3}{6}}$$

ω ist die Resonanzfrequenz, α die halbe Gitterkonstante. Setzt man für β_{Lok} die Kompressibilität bei niederem Druck, Tabelle 9, und $\omega = 55 \text{ cm}^{-1}$ in (5.35) ein, so erhält man $l = 17 \text{ \AA}$; das ist gut das Doppelte der Gitterkonstanten des KJ und damit ungefähr der Durchmesser der Blase, in der sich der Komplex befindet (407, 27). Setzt man die Kompressibilität bei hohem Druck, die Masse des Tl^+ Ions und $\omega = 65 \text{ cm}^{-1}$ in (5.35) ein, so erhält man $l \approx 4,5 \text{ \AA}$ also etwa den Durchmesser der Blase, in der sich das Tl^+ Ion zwischen den J^- Liganden befindet. Wir schließen daraus, daß die eine der beiden Resonanzfrequenzen, vermutlich die bei 55 cm^{-1} , durch die Schwingung des Komplexes gegen den Restkristall, die schärfere Resonanz durch die Eigenschwingung des Tl^+ Ions gegen die Liganden hervorgerufen wird. Diese Interpretation läßt sehr interessante Effekte an den IR-Banden unter äußerem achsialem Druck oder beim Anlegen eines elektrischen Feldes erwarten.

Wir müssen noch kurz auf die höherenergetisch zur C-Bande liegenden D- und D^1 -Banden eingehen. Diese Absorptionen sind nur bei einigen Tl^+ und Pb^{++} dotierten Alkalihalogeniden streng von der Exzitonenabsorption getrennt und haben vergleichbare Intensität mit der C-Bande. Sie wurden von Fukuda⁽³⁰⁾ als an die Störstelle gebundene Exzitonen gedeutet. Diese Erklärung paßt sehr gut in unser Modell, da die Banden besonders bei Dotierungen mit starker Kovalenz (Tl^+ , Pb^{++}) d.h. bei der Bildung einer großen Blase um den Komplex auftreten. Diese Störstellen, die beim Bild außerdem durch eine Kationenlücke erweitert sind, stellen beträchtliche Störungen der Translationsymmetrie der Kristalle dar, die als Fallen für Exzitonen wirken können.

Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 23 das Term-schemata eines $\text{Tl}^+(\text{Hal}^-)$ Oktaeders angegeben. Für den angeregten Zustand ist die Spin-Bahnspaltung angedeutet, die elektronischen Übergänge sind eingezeichnet. Die detaillierte Aufstellung eines solchen Schemas werden wir später an Hand von $\text{KCl}:\text{Ag}^+$ eingehend erläutern.

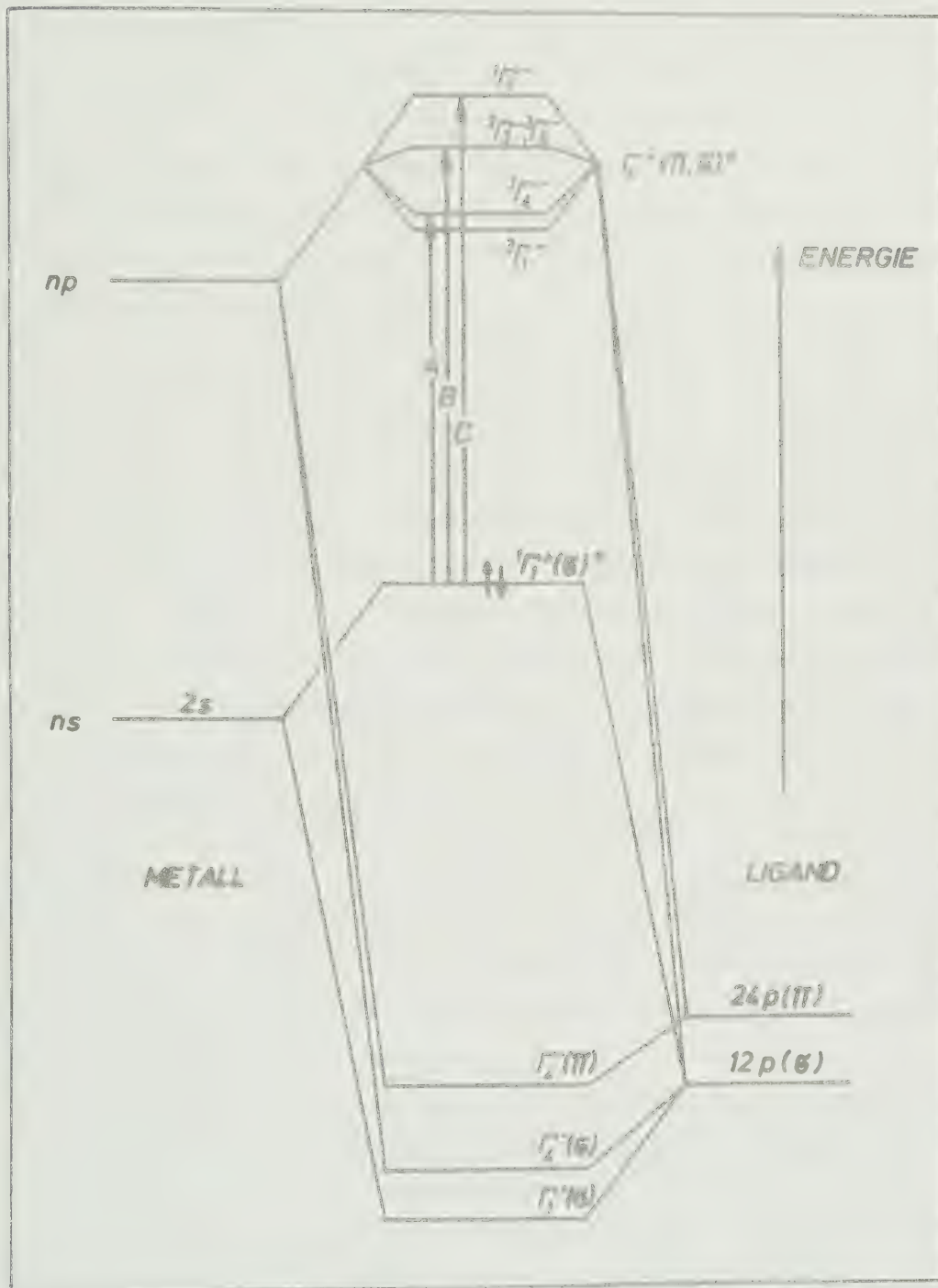


Abb.23. Molekülterme eines $Tl^+(Hal^-)_6$ -Komplexes.

5.6 Die B-Bande

Mehrfach haben wir bereits den angeregten Zustand $|B\rangle = |^3P_2\rangle$ der B-Bande herangezogen, z.B. um die Doublettstruktur der A-Bande oder die Potentialminima in der Energiefläche des $|^3P_0\rangle$ Terms zu erklären. Der angeregte Zustand $|B\rangle$ spaltet im Kristallfeld der Symmetrie O_h in einen $^3\Gamma_3^-$ und einen $^3\Gamma_5^-$ Term auf. Trotz dieser Aufspaltung hat die B-Bande in allen untersuchten Systemen die Form einer reinen Gaußkurve, der auch keine Jahn-Teller-aufspaltung entsprechend der A- und C-Bande anzumerken ist. Die Oszillatorenstärke der B-Bande ist stark temperaturabhängig, was den Schluß nahe legt, daß der symmetrie- und multiplizitätsverbotene Übergang $^1\Gamma_1^+ \rightarrow ^3\Gamma_3^-, ^3\Gamma_5^-$ durch Gitterschwingungen geeigneter Symmetrie erlaubt gemacht wird. Durch Verzerrungen der Symmetrie Γ_5^+ und Γ_3^+ werden zum Zustand $^3\Gamma_5^-$, durch Verzerrungen der Symmetrie Γ_5^+ zum Zustand $^3\Gamma_3^-$ Singulettanteile der A-Bande zugemischt, wodurch die Auswahlregeln überspielt werden⁽⁷⁾. Selbstverständlich kann diese Mischung auch durch statische Verzerrungen etwa durch achsialen Druck erfolgen; die Oszillatorenstärke des Übergangs sollte sich dann quadratisch mit dem Druck ändern. Dieser Effekt wurde von uns sorgfältig untersucht, konnte jedoch experimentell nicht gefunden werden⁽¹⁶⁾. Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke sowie die daraus bestimmten Frequenzen gelten nach den Untersuchungen von Fußgänger als gesichert; die mangelnde Aufspaltung der B-Bande hat dagegen verschiedenartige Interpretationen gefunden, die wir hier kurz diskutieren wollen.

Kristoffel und Zavt⁽⁴⁷⁾ halten den Übergang $^1\Gamma_1^+ \rightarrow ^3\Gamma_5^-$ für intensiver, da er durch Verzerrungen der Symmetrie Γ_3^+ , der Übergang $^1\Gamma_1^+ \rightarrow ^3\Gamma_3^-$ aber nur durch Γ_5^+ -Verzerrungen induziert wird. Danach wäre der Übergang $^1\Gamma_1^+ \rightarrow ^3\Gamma_3^-$ aus Intensitätsgründen nicht zu sehen und die B-Bande entspricht praktisch dem reinen Übergang $^1\Gamma_1^+ \rightarrow ^3\Gamma_5^-$. Bimberg, Dultz und Fußgänger⁽⁴⁸⁾ untersuchten die Aufspaltung der B-Bande in $KBr:Ti^{+}$ unter achsialem Druck und fanden, daß dem angeregten Zustand sicher die Symmetrie Γ_5^- zugeordnet werden muß, da er unter Druck in $[11\bar{1}]$ -Richtung aufspaltet; ein Γ_3^- -Term spaltet für diese Druckrichtung nicht auf. Dieses Ergebnis

wurde von uns auch am KCl:In^+ bestätigt (Abb. 5 und Tabelle 3).

Ein elektronischer Übergang $\Gamma_4^+ \rightarrow \Gamma_5^-$ sollte nun aber genau wie der Übergang $\Gamma_4^+ \rightarrow \Gamma_4^-$ bei der Kopplung an Γ_5^+ -Verzerrungen die typische Mehrfachstruktur des Jahn-Teller-effektes zeigen. Daß sie nicht gefunden wurde, bestätigt die Kristoffelsche Vermutung von der geringen Ankopplung der B-Banden Zustände an Γ_5^+ -Schwingungen.

Demgegenüber schlossen Bimberg u. Mitarb. (15) aus der Halbwertsbreite, daß die beiden möglichen Zustände $^3\Gamma_3^-$, $^3\Gamma_5^-$ der B-Bande entartet sind, und die entsprechenden Übergänge vergleichbare Oszillatorenstärken haben. Bei dem relativ großen Betrag an kovalenter Bindung erscheint es allerdings verwunderlich, daß die Kristallfelddaufspaltung der B-Banden Zustände praktisch Null ist. Eine gerichtete Bindung sollte relativ empfindlich auf die Winkelverteilung der Elektronenwolken reagieren. Wir neigen also eher dazu uns dem ersten Vorschlag anzuschließen. Unsere Vermutung, daß es sich bei der sehr kleinen Bande bei 5 eV im KCl:In^+ (Abb. 5) um den gesuchten Übergang $^1\Gamma_4^+ \rightarrow ^3\Gamma_5^+$ handelt, muß allerdings vorerst aufgegeben werden, da die Bande konzentrationsabhängig zu sein scheint und daher eher einem TL^+ -Paar zugeordnet werden muß.

6. Vergleich der Wirkung äußerer elastischer und elektrischer Felder auf die Elektronenhülle von Störionen

Wir haben bei den bisher behandelten Systemen die starke direkte Wechselwirkung entarteter Elektronenterme mit geraden Gitterverzerrungen ausgenutzt und müssen, bevor wir uns einer Klasse von Störionen, in denen diese Wechselwirkung klein ist, zuwenden, untersuchen, ob nicht von außen an den Kristall gelegte elektrische Felder besser als der achsiale Druck zur Aufklärung der Elektronen-Gitterwechselwirkung dieser Defekte beitragen können. Am Beispiel der Energieaufspaltung entarteter Zustände nach Symmetrierniedrigung durch achsialen Druck oder elektrisches Feld werden wir zeigen, daß hier beide Untersuchungsmethoden äquivalent sind.

Im Gegensatz zum achsialen Druck wird die Entartung der Elektronenzustände durch elektrische Felder mit ungerader Parität erst in zweiter Näherung aufgehoben und die Aufspaltungsenergien sind dem Quadrat des äußeren Feldes proportional. Um die Aufspaltung eines entarteten Energieniveaus im elektrischen Feld zu berechnen, muß z.B. die Säkulargleichung (6.1), bei der die Wechselwirkungsmatrixelemente quadratisch von der äußeren Feldstärke F abhängen, gelöst werden⁽²⁴⁾.

$$(6.1) \quad \left| \sum_m \frac{\langle \psi_n^\pm | -Fex | \psi_m \rangle \langle \psi_m | -Fex | \psi_n^\pm \rangle}{E_n - E_m} - \Delta E \delta_{nn'} \right| = 0$$

$-F \cdot e \cdot x$ ist der Hamiltonoperator des homogenen elektrischen Feldes. $\psi_n^\pm$ bezeichnet die Funktionen des entarteten Niveaus, m alle übrigen Zustände des Systems. Die Parität der Wellenfunktionen ist als Index angegeben. Uns interessiert nun das Transformationsverhalten der Wechselwirkungsmatrixelemente von (6.1) unter den Elementen der Punktgruppe O_h .

Ein linearer Operator A der Symmetrie Γ^+ wird durch (6.2) dargestellt⁽⁴⁹⁾

$$(6.2) \quad A(\Gamma^+) = \sum_m |m\rangle A_{mm} \langle m| \quad A_{mm} = \langle m | A(\Gamma^+) | m \rangle$$

Setzt man (6.2) in (6.1) ein, so erhält man

$$(6.3) \quad \left| \langle \psi_n^\pm | (-Fex) A(\Gamma^+) (-Fex) | \psi_n^\pm \rangle - \Delta E \delta_{nn'} \right| = 0$$

Der Operator $B = (-F \cdot e \cdot x) A (-F \cdot e \cdot x)$ transformiert sich wie $\Gamma_{4x}^- \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_{4x}^-$ und damit ⁽⁵⁰⁾ wie $\frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1^+ - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{31}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{32}^+$ unter den Elementen von O_h , wenn sich $\psi_{\alpha i}^+$ wie die i -te Basisfunktion der irreduziblen Darstellung Γ_{α}^+ transformiert. Aus (6.3) folgt somit

$$(6.4) \quad |\langle \psi_n^+ | B | \psi_n^+ \rangle - \Delta E \delta_{nn'}| = 0$$

Der Hamiltonoperator des achsialen Drucks parallel zur x -Achse wird durch

$$(6.5) \quad H_{Dr} = \left[-V_1 \cdot \frac{2a}{\sqrt{6}} \Delta_1 + V_{31} \frac{a}{\sqrt{3}} \Delta_3 - V_{31} a \Delta_3 \right] P \\ = \left[-\frac{2as}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} V_1 \right\} - \sqrt{2} a \Delta_3 \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} V_{31} + \frac{1}{\sqrt{2}} V_{32} \right\} \right] P$$

beschrieben (4.13). $V_{\alpha i}$ transformiert sich dabei wie $\psi_{\alpha i}^+$. Um die Aufspaltung des entarteten Niveaus unter achsialem Druck (6.5) zu bestimmen, wäre die Säkulargleichung (6.6) in erster Näherung zu lösen.

$$(6.6) \quad |\langle \psi_n^+ | H_{Dr} | \psi_n^+ \rangle - \Delta E \delta_{nn'}| = 0$$

Da der Feldoperator B und der Druckoperator (6.5) das völlig gleiche Transformationsverhalten unter den Elementen der Punktgruppe haben, – wir haben das in (6.5) durch die geschweiften Klammern hervorgehoben – sind die Lösungen von (6.4) und (6.6) und damit von (6.1) und (6.6) äquivalent. Da diese Äquivalenz für alle Feld- und Druckachsen gilt, ist das Aufspaltungsbild eines entarteten Elektronenniveaus bei inversionssymmetrischen Systemen beim Anlegen elektrischer und elastischer Felder in seiner Winkelabhängigkeit völlig gleich. Die Aufspaltungsenergie ist proportional dem Quadrat des äußeren elektrischen Feldes. Die Messungen von Grasso (Kapitel 5.4) widersprechen also auch in dieser Hinsicht allen Erfahrungen.

Die Äquivalenz von Feld- und Druckmessungen ist auch z.B. bei Oszillatorenstörumänderungen elektronischer Übergänge durch Ausrichten von lokalen Dipolen zu beobachten ⁽⁶⁾. Es fragt sich daher, welche der beiden Meßmethoden anzuwenden ist, um die lokale Struktur von Störstellen in Festkörpern

zu untersuchen. Das elektrische Feld besitzt zwar den Vorteil leichter Modulationsfähigkeit, hat jedoch einige unterschiedene Nachteile. 1) Die Durchschlagfestigkeit vieler Festkörper ist gering. Deshalb sind die vom elektrischen Feld induzierten Effekte etwa 100 mal kleiner als vergleichbare Druckeffekte, so daß der Vorteil leichter Modulationsfähigkeit wieder aufgewogen wird. 2) Da über die lokalen Polarisierbarkeiten in der Umgebung der Störstelle nichts bekannt ist, ist das elektrische Feld F am Ort des Defektes nicht bekannt. Üblicherweise verwendet man eine Lorentzkorrektur und berücksichtigt damit die Punktasymmetrie der Störstelle nicht. Das lokale elektrische Feld ist weniger genau untersucht als die lokalen elastischen Konstanten, seine Berechnung ist sehr schwierig.

In den folgenden Kapiteln untersuchen wir paritätsverbotene Übergänge an Defektionen, die durch Störungen ungerader Parität - etwa äußerer elektrischer Felder - erlaubt gemacht werden. Da die Oszillatorenstärken dieser Übergänge durch axialen Druck über anharmonische Kopplungsglieder zwischen geraden und ungeraden Gitterverzerrungen beeinflusst werden, sind mittels Anwendung von axialem Druck wesentliche Fortschritte in der Aufklärung der nichtlinearen Glieder der Elektron-Gitterwechselwirkung an diesen Defekten erzielt worden.

7. Störionen mit der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10}$ im Grundzustand

7.1 Die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit

Die UV-Absorptionsbanden von Defektionen der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9$ sind die am sorgfältigsten untersuchten Beispiele für paritätserprobene elektronische Dipolübergänge, die durch Gitterverzerrungen erlaubt gemacht werden. Insbesondere Fußgänger u. Mitarn⁽⁷⁾ haben die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke der UV-Absorption von $\text{Cu}^+(n=4)$ - und $\text{Ag}^+(n=5)$ -dotierten Alkalihalogeniden gemessen und konnten wichtige Aussagen über die Frequenzen der ankoppelnden Gitterschwingungen machen. Die ungeraden Eigenschwingungen des Störions konnten zum Teil direkt im Infraroten als lokalisierte Schwingungen in Absorption gemessen werden⁽³¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾, und ihre Frequenzen decken sich mit den aus der UV-Absorption gewonnenen Werten. Gebhardt und Mohler⁽⁵⁴⁾ konnten zeigen, daß ein von außen angelegtes elektrisches Feld genau wie die ungeraden Gitterschwingungen die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Oszillatorenstärke der UV-Banden erhöht. Bei den Absorptionsmessungen an Cu^+ dotierten Alkalihalogeniden zeigten sich erstmalig Abweichungen vom erwarteten Temperaturverhalten der Banden. Elektrische Feldmessungen, die von Dultz⁽³⁷⁾ an $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$, das ein vergleichsweise "normales" Verhalten zeigt, durchgeführt wurden, legten die Vermutung nahe, daß auch statische Verzerrungen ungerader Parität in Analogie zu den statischen Jahn-Tellerverzerrungen gerader Parität zur Oszillatorenstärke der Banden in Cu^+ dotierten Kristallen beitragen. Dieses sogenannte "Off-center" Verhalten des Cu^+ Störions wurde von Dultz⁽³⁷⁾ auch an Hand der Wirkung von hydrostatischem Druck auf die UV-Banden genauer untersucht und von Graybrodt und Fußgänger⁽⁵⁵⁾ in Absorption in silberdotierten Rubidiumhalogeniden gefunden. Im folgenden Kapitel wollen wir die Auswirkungen dieser Anomalien auf die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke der UV-Banden in Cu^+ und Ag^+ dotierten Alkalihalogeniden untersuchen.

Ersetzt man in einem Alkalihalogenid ein Kation durch ein Cu^+ oder Ag^+ Ion, so befindet sich das Störion in

einem inversionssymmetrischen Kristallfeld der Symmetrie O_h . Der elektronische Grundzustand d^{10} des Ions transformiert sich wie Γ_1^+ . Die angeregten Zustände d^9 haben ebenfalls gerade Parität, wir werden ihre speziellen Symmetrien später behandeln. Ein elektronischer Dipolübergang zwischen Zuständen gerader Parität ist verboten und besitzt nur bei einer Aufhebung der Inversionssymmetrie eine meßbare Oszillatorenstärke. Verzerrungen ungerader Parität mischen über die Elektron - Gitterwechselwirkung H_{el} (4.9) zu den geraden Zuständen ψ_α^+ Zustände ungerader Parität ψ_β^- und ermöglichen so den elektronischen Dipolübergang

$$(7.1) \quad \psi_{\alpha i}^{(n)} = \psi_{\alpha i}^+ + \sum_{\beta j} \frac{\langle \psi_{\beta j}^- | H_{el}^- | \psi_{\alpha i}^+ \rangle}{E_\alpha - E_\beta} \psi_{\beta j}^-$$

H_{el}^- sind die Anteile der Elektron - Gitterwechselwirkung mit ungerader Parität des Entwicklungskoeffizienten

$$(7.2) \quad H_{el}^- = \sum_{\alpha i} V_{\alpha i}^-(r) q_{\alpha i}^- + \sum_{\alpha i} \sum_{\beta j} V_{\alpha i \beta j}^-(r) q_{\alpha i}^- q_{\beta j}^+ + \dots$$

Bei der Anwesenheit einer statischen Verzerrung $\vec{Q}_{\alpha 0}^-$ ungerader Parität ist analog zu (4.12) $q_{\alpha i}^-$ durch $Q_{\alpha i}^- + Q_{\alpha i 0}^-$ zu ersetzen⁽⁵⁶⁾. Eine solche statische Verzerrung ist z.B. durch ein äußeres elektrisches Feld zu erreichen; das Zentralatom wird ein wenig in Feldrichtung verschoben, die Liganden in die entgegengesetzte Richtung; es entsteht in erster Näherung ein Dipol mit dem Transformationsverhalten Γ_4^- unter den Elementen von O_h .

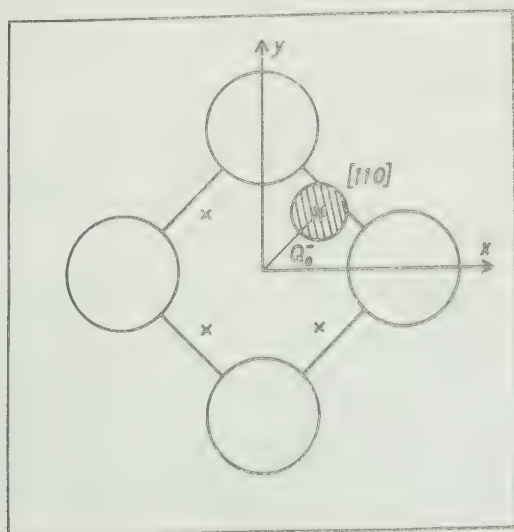


Abb.24 veranschaulicht die Auslenkung des Zentralatoms in $[110]$ Richtung bezüglich der nächsten Nachbarn. Natürlich handelt es sich bei dieser speziellen statischen Auslenkung Q_0^- nur um eine Gleichgewichtslage, um die das Zentralion - relativ zu den Nachbarn - seine normale Tempera-

Abb.24. Off-center Verzerrung eines Störionenkomplexes

turbewegung Q^- ausführt. Alle mit solchen statischen, ungeraden Verzerrungen der Störstelle und ihrer Umgebung verbundenen Effekte nennen wir Off-center Effekte, der Betrag der Gleichgewichtsverzerrung $|Q_{40}^-| = Q_0$ heißt Off-center Auslenkung. Eine Off-center Verzerrung kann auch bereits ohne angelegtes äußeres Feld vorliegen. Denken wir uns z.B. ein großes Kation, etwa K^+ ($r = 1,33 \text{ \AA}$) durch ein kleines Störion etwa Cu^+ ($r = 0,96 \text{ \AA}$) ersetzt, so hat das Störion viel Platz in der Gitterzelle. Sind nun ganz kleine Bindungskräfte zu den nächsten Nachbarn vorhanden, so kann die Gleichgewichtslage des Defektes aus der vollsymmetrischen Lage im Zentrum in irgendeine Off-center Lage - von denen es aus Symmetriegründen natürlich mehrere gibt Abb. 24 - verschoben werden.

Wir haben bisher und werden auch weiterhin fast nur von den anschaulichen Off-center Auslenkungen der Symmetrie Γ_4^- sprechen. Ein Oktaeder mit Zentralatom besitzt aber zwei verschiedene Eigenverzerrungen (oder Symmetriekoordinaten) der Symmetrie Γ_4^- , außerdem eine der Symmetrie Γ_2^- . Nur die Anregung von Γ_4^- -Schwingungen ist aber IR aktiv. Bei den meisten der hier untersuchten Systeme wurden diese Resonanzen im Absorptionsspektrum beobachtet. Da die lokale IR aktive Eigenschwingung im allgemeinen keine Aufspaltung zeigt⁽⁷⁾, beschränken wir uns auf eine Symmetriekoordinate Q_4^- mit einer effektiven Frequenz ω . Für angeregte Zustände der Symmetrie Γ_3^+ , Γ_4^+ und Γ_5^+ ist die Winkelabhängigkeit der Beimischungen von Γ_4^- -Wellenfunktionen durch Γ_3^- und Γ_5^- -Verzerrungen gleich. Nur diese Beimischung macht der Übergang aus dem Grundzustand aber elektrisch dipolerlaubt. Da die beobachteten Frequenzen nur Mittelwerte sind, können daher durch die Annahme einer einzelnen Γ_4^- -Verzerrung alle auftretenden Effekte zur vollen Zufriedenheit erklärt werden. Außerdem besitzt das Verzerrungsbild (Abb. 24) den Vorteil größter Anschaulichkeit.

Setzt man die Funktion (7.2) in den Ausdruck (5.8) für die Oszillatorenstärke eines elektrischen Dipolüberganges ein, so erhält man Tabelle 15. Die Konstanten A_i enthalten die reduzierten Matrixelemente des jeweiligen Überganges. $\vec{\eta}$ ist der Einheitsvektor der Polarisationsrichtung des Lichtes, $\vec{Q}_4 = (Q_x, Q_y, Q_z)$ der Auslenkungsvektor.

	f
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	$A_3^2 \{ Q_x^2 \eta_x^2 + Q_y^2 \eta_y^2 + Q_z^2 \eta_z^2 - Q_x Q_z \eta_x \eta_z - Q_y Q_z \eta_y \eta_z - Q_x Q_y \eta_x \eta_y \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$	$A_4^2 \{ \eta_x^2 (Q_y^2 + Q_z^2) + \eta_y^2 (Q_x^2 + Q_z^2) + \eta_z^2 (Q_x^2 + Q_y^2) - 2(Q_x Q_y \eta_x \eta_y + Q_x Q_z \eta_x \eta_z + Q_y Q_z \eta_y \eta_z) \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$A_5^2 \{ \eta_x^2 (Q_y^2 + Q_z^2) + \eta_y^2 (Q_x^2 + Q_z^2) + \eta_z^2 (Q_x^2 + Q_y^2) + 2(Q_x Q_y \eta_x \eta_y + Q_x Q_z \eta_x \eta_z + Q_y Q_z \eta_y \eta_z) \}$

Tabelle 15

Oszillatorenstärke f eines paritätsverbotenen Übergangs, der durch Γ_4^- -Verzerrungen erlaubt gemacht wird.

Die Ausdrücke f in Tabelle 15 geben die Oszillatorenstärke einer Störstelle für die feste Verzerrung $\vec{Q}_4$ im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung an. Die thermische Mittelung über den Grundzustand wurde noch nicht ausgeführt. Besitzt das System eine statische Off-center Verzerrung Q_{40} , so ist Q_i in Tabelle 15 durch $Q_{4i} + Q_{4i0}$ zu ersetzen. Benutzt man die Orthogonalität der Symmetriekoordinaten und beachtet man, daß es sich bei der dynamischen Verzerrung Q_{4i} des Komplexes um eine isotrope Schwingung des Komplexes um die Gleichgewichtslage Q_{40} handelt, so findet man

$$(7.3) \quad \langle Q_i | Q_j \rangle = \langle Q_{4i} Q_{4j} + Q_{4i} Q_{4j0} + Q_{4i0} Q_{4j} + Q_{4i0} Q_{4j0} \rangle \\ = \langle Q_{4i} Q_{4j} \rangle \delta_{ij} + Q_{4i0} Q_{4j0}$$

(7.3) entspricht einer thermischen Mittelung über den Grundzustand; man multipliziert bei einer solchen jedoch vor der Integration stets noch mit der Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System die spezielle Verzerrung $Q_i = Q_{4i} + Q_{4i0}$ besitzt.

Wir haben erwähnt, daß es viele gleichartige Off-center Auslenkungen in einer Gitterzelle gibt. Da wir es bei unseren Absorptionsmessungen mit einer großen Anzahl von Störzentren zu tun haben und daher in jedem Augenblick eine

statistische Verteilung der Systeme auf die möglichen Off-center Lagen vorliegt, muß (7.3) noch über alle Q_{40} gemittelt werden.

$$(7.4) \quad A_v(\text{Off-center}) Q_{4i0} Q_{4j0} = \frac{1}{N} \sum_{\text{Off-c}} Q_{4i0}^- Q_{4j0}^- = \overline{Q_{4i0}^2} \delta_{ij} = \frac{1}{3} Q_0^2 \delta_{ij}$$

Q_0 ist-etwas vereinfacht ausgedrückt - der Abstand der Gleichgewichtslage vom Zentrum Abb.24, N die Anzahl der Off-center Lagen. Alle gemischten Glieder in Tabelle 15 fallen nach der thermischen Mittelung und der Summation über alle Off-center Lagen weg. Da sich die Oszillatorenstärken der Übergänge

$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$, und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ nur in diesen gemischten Gliedern unterscheiden, können die beiden Übergänge nur durch die Konstanten A_4^2 und A_5^2 getrennt werden

$$(7.5) \quad \Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+ = A_4^2 \left\{ \langle Q_4^2 \rangle + \frac{1}{3} Q_0^2 \right\}$$

$$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+, \Gamma_5^+ = 2A_{4,5}^2 \left\{ \langle Q_4^2 \rangle + \frac{1}{3} Q_0^2 \right\}$$

Die Oszillatorenstärke (7.5.) eines Übergangs ist isotrop bezüglich der Polarisationsrichtung $\vec{\eta}$ des Lichtes, solange die ankoppelnde Schwingung isotrop ist ($\langle Q_{4i}^2 \rangle = \langle Q_{4j}^2 \rangle \quad i+j$). Das mittlere Amplitudenquadrat $\langle Q_{4i}^2 \rangle$ der ankoppelnden Γ_4^- -Schwingung beträgt unter der Annahme eines harmonischen Potentials

$$(7.6) \quad \langle Q_{4i}^2 \rangle = \langle Q_4^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \approx \begin{cases} \frac{kT}{\omega^2} & \text{für } kT \gg \hbar\omega \\ \frac{\hbar}{2m\omega} & \text{für } kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$

ω ist der Symmetriekoordinate Q_4^- als effektive Frequenz zugeordnet, m ist die effektive Masse der Schwingung. Die Ausdrücke (7.5) sind nicht an den harmonischen Fall (7.6) gebunden. Die Oszillatorenstärke (7.5) paritätsverbotener Übergänge besteht damit aus einem temperaturunabhängigen Term, der proportional dem Quadrat der Off-center Auslenkung Q_0 ist und einem temperaturabhängigen Term, der dem mittleren Amplitudenquadrat Q_4^2 der ankoppelnden Schwingung proportional ist.

Unsere Zerlegung der Auslenkung des Komplexes im Raum in einen dynamischen Anteil $\vec{Q}_4$ und einen statischen, konstanten Anteil ist natürlich eine Näherung. Sie ist bei

statischen Verzerrungen, die durch hohe Potentialwälle getrennt sind, besonders gut und einsichtig. Bei niedrigen Potentialwällen zwischen den äquivalenten Off-center Lagen kann direkt auf die Formeln der Tabelle 15 zurückgegriffen werden. Durch geeignetes Anpassen von Q_0 und der Potentialparameter der dynamischen Verzerrung an das Experiment bleibt aber auch die Off-center Näherung durchaus brauchbar. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\exp(-\frac{E(q)}{kT})$ des Komplexes an einer festen Stelle q des $\sqrt[4]{4}$ -Raumes muß aus der Energiefläche $E(Q)$ des Grundzustandes ermittelt werden; die Ausdrücke der Tabelle 15 werden vor der Integration über den $\sqrt[4]{4}$ -Raum mit dieser Wichtung multipliziert. Der Off-center Term fällt dann in (7.5') weg und $\langle Q_4^2 \rangle$ ist durch $\langle Q^2 \rangle$ zu ersetzen.

$\langle Q^2 \rangle$ bezeichnet nun das mittlere Auslenkungsquadrat des Störions relativ zum Symmetriezentrum. Aus der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorexstärke kann also die mittlere Auslenkung aus dem Zentrum $\sqrt{\langle Q^2 \rangle}$ und damit der Radialanteil des Störungspotentials in guter Näherung bestimmt werden. Dultz⁽³⁷⁾, Fußgänger⁽⁷⁾ und Sittig⁽⁵⁷⁾ bestimmten auf diese Weise bei Cu^+ dotierten Alkalihalogeniden die Potentialfläche des Cu^+ Ions im Grundzustand. Dreybrodt und Fußgänger⁽⁵⁵⁾ ermittelten die Potentialflächen des Ag^+ Ions in Rubidiumhalogeniden und stellten fest, daß sich die Lage der Störionen durch ein Morsepotential beschreiben läßt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenstärke lassen sich also recht detaillierte Aussagen über die spezielle Struktur der Störstelle machen. In Abb.25 sind einige Potentiale schematisch wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, daß die Figuren nur den über alle Winkel gemittelten Radialanteil des Potentials angeben. Im allgemeinen gibt es pro Gitterzelle eine ganze Anzahl von Off-center Mulden Abb.24, die durch Potentialwälle getrennt sind.

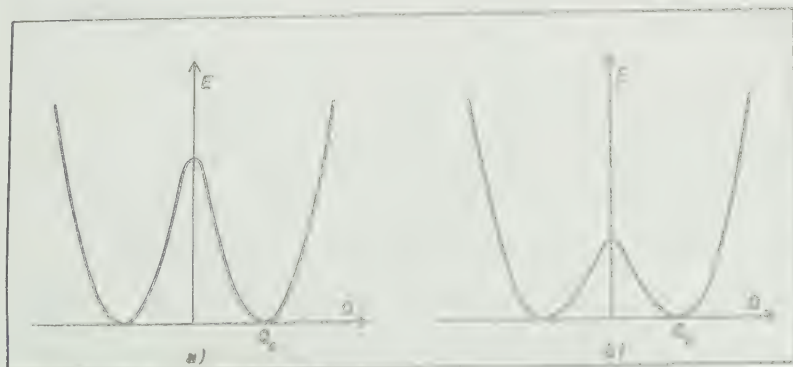


Abb.25. a) Harmonisches
b) Morse-Potential eines
Off-center Systems.

7.2 Die Oszillatorenstärke von Off-center induzierten Absorptionsbanden unter äußeren elektrischen und elastischen Feldern

Bringt man ein System nach Abb.24 mit mehreren Off-center Lagen in ein äußeres homogenes elektrisches Feld, das etwa in x-Richtung liegt, so sind beispielsweise die Potentialminima in $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ -Richtung nicht mehr energetisch gleichwertig, da das positiv geladene Störion wirkt die Kraft F_{es} , die bestrebt ist, das Ion in das $[110]$ -Minimum zu ziehen. Im allgemeinen Fall kann man nach dem Anlegen des elektrischen Feldes die verschiedenen Potentialmulden in energetisch gleichwertige Gruppen einteilen. Im Kern-Hamilton-Operator (4.8) tritt das Zusatzglied FeQ_4^- auf, so daß die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Gruppen direkt aus dem Abstand ihrer Minima berechnet werden kann. Abb.26 zeigt das Potential des eindimensionalen Off-center Systems Abb.25a im elektrischen Feld. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Störions in den einzelnen Potentialmulden ist im elektrischen Feld nicht mehr gleich. Es tritt je nach der Temperatur und der Höhe der Potentialwälle eine Umbesetzung zwischen den einzelnen ursprünglich gleichwertigen Off-center Lagen auf. Dultz⁽³⁷⁾ untersuchte die Wirkung dieser Umbesetzung im elektrischen Feld auf die Oszillatorenstärke einer paritätsverbotenen Bande und konnte zeigen, daß nur durch die Abweichung der Boltzmann-Verteilung von einer linearen Verteilung zwischen den verschiedenen Mulden eine Änderung der Oszillatorenstärke verursacht wird. Sittig⁽⁵⁸⁾ verifizierte diese Ergebnisse experimentell im $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, einem System mit tiefen Off-center Mulden in $[111]$ -Richtung. Dabei zeigte es sich, daß die direkte Wirkung des elektrischen Feldes auf die

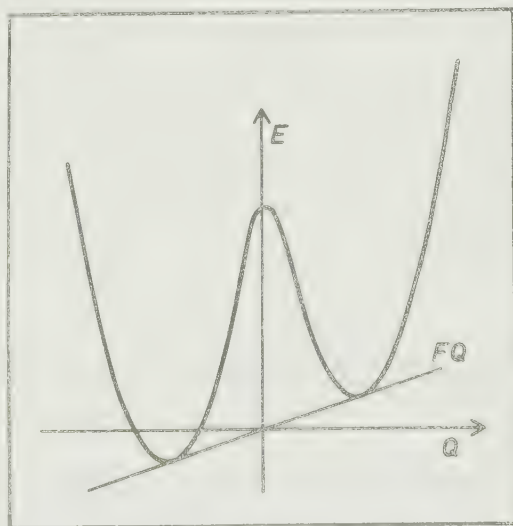


Abb.26. Off-center Potential im elektrischen Feld

Hüllenelektronen des Störions gegenüber dem Unbesetzungseffekt vernachlässigt werden kann.

Die Zusatzglieder (4.13) und (4.23) der Elektron-Gitterwechselwirkung sind Lösungen von äußeren achsialen Druck haben gerade Parität und sollten daher nicht die Oszillatorenstärke der Übergänge $\Delta^2 \rightarrow \Delta^2$ ändern, wohl aber die einzelnen Übergangsenergien aufspalten. Bei den früher behandelten Übergängen $\Delta^2 \rightarrow \Delta^2$ war diese Energieaufspaltung der Absorptionsbanden unter achsialen Druck der deutlichste Effekt. Keine der von uns untersuchten UV-Banden in den $\Delta^{10} \rightarrow \Delta^3$ Systemen zeigt eine merkliche Aufspaltung unter Druck, jede aber eine Änderung der Oszillatorenstärke, die in komplizierter Weise von der speziellen Band und der Temperatur, ja sogar von der Meßzeit abhängt (Tab. 5 - 8). Die fehlende Aufspaltung der Banden unter Druck weist darauf hin, daß keine Ankopplung der Elektronenzustände an Gitterverzerrungen der Symmetrie Γ_5^+ und Γ_5^- vorliegt. Die linearen Entwicklungsterme der Elektron-Gitterwechselwirkung, die von diesen Verzerrungen abhängen, sind also vernachlässigbar. Da aber gerade diese Entwicklungsterme den Jahn-Tellereffekt verursachen, erwarten wir keine Jahn-Tellerverzerrung der angeregten Zustände in diesen Systemen. Achsialer Druck gibt uns somit die Möglichkeit zu untersuchen, ob es sich bei einem Bandensystem um verschiedene Übergänge oder um einen einzigen durch den Jahn-Tellereffekt aufgespaltenen Übergang handelt.

7.21 Druckeffekte durch Änderung des mittleren Abstandes des Störions vom Zentrum

Um die Ursache für die Änderung der Oszillatorenstärke der UV-Banden unter achsialen Druck zu verstehen, muß man untersuchen, wie eine Verzerrung gerader Parität die Abweichung des Kristallfeldes von der Inversionssymmetrie verändern kann. Diese Abweichung wird gerade durch die ungerade Verzerrung Q_4^- hervorgerufen und bewirkt die endliche Oszillatorenstärke Tabelle 75 der Übergänge. Verändert man durch achsialen Druck σ, τ die Frequenz ω der dynamischen Gitterverzerrung Q_4^- , so ändert sich auch das mittlere Amplitudengquadrat (7.6) dieser Bewegung und damit die Oszillatorenstärke (7.5) des Übergangs. Ein harmonischer Oszillator Abb. 27 ändert

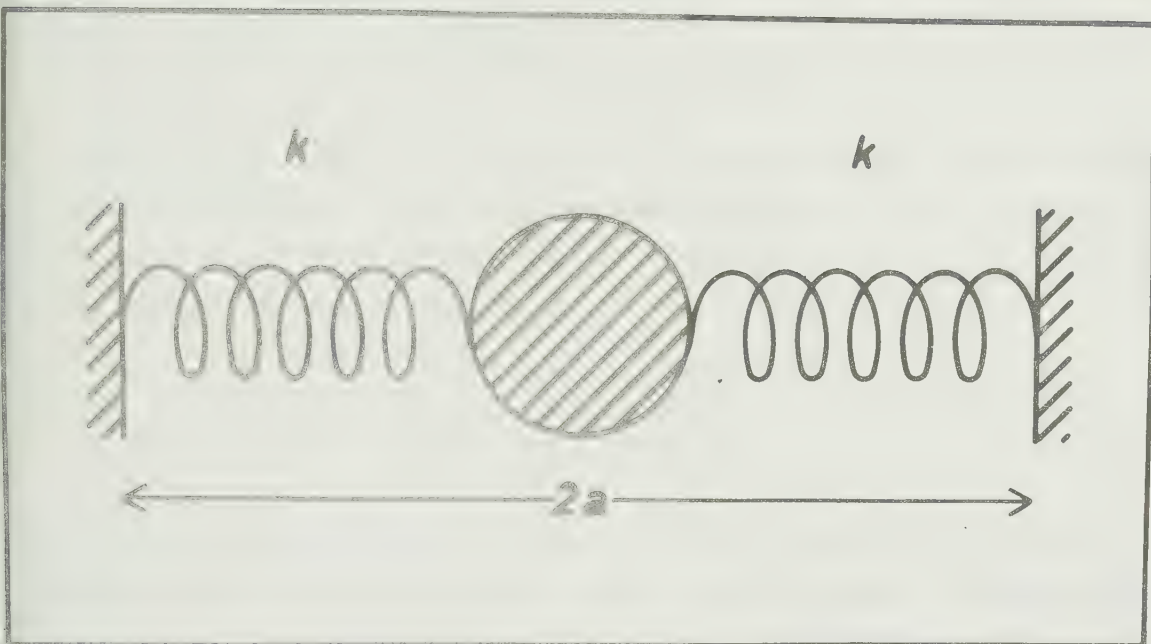


Abb.27. Federmodell

allerdings seine Frequenz beim Variieren des Abstandes $2a$ nicht. Erst Anharmonizitäten der Federn k können Frequenzverstimungen hervorrufen. Mit (7.6) findet man für die Änderung von $\langle Q^2 \rangle$ unter achsialem Druck

$$(7.7) \quad d\langle Q^2 \rangle = -\langle Q^2 \rangle \left\{ \frac{1}{\omega} + \frac{\hbar}{kT \sinh \frac{\hbar \omega}{kT}} \right\} d\omega = -\langle Q^2 \rangle c(T, \omega) d\omega$$

ω ist die Resonanzfrequenz, $d\omega = d\omega(P)$ die Frequenzänderung durch den Druck. Die Temperaturabhängigkeit der Funktion $c(T, \omega)$ ist in Abb. 28 angegeben. Die Grenzwerte von $c(T, \omega)$ für hohe und tiefe Temperaturen sind

$$(7.8) \quad c(T, \omega) \approx \begin{cases} \frac{2}{\omega} & \text{für } kT \gg \hbar \omega \\ \frac{1}{\omega} & \text{für } kT \ll \hbar \omega \end{cases}$$

(1.8) springt vom Wert 1 (für $kT \ll \hbar \omega$) zum Wert 2 (für $kT \gg \hbar \omega$). Dieses Verhalten wird durch die verschiedene Abhängigkeit des mittleren Amplitudenquadrates von ω verursacht.

Achsialer Druck ändert die Federn zwischen Störion und nächsten Nachbarn senkrecht zur Druckachse in anderer Weise als parallel zu ihr. Die Γ_4^- -Schwingung ist nun nicht mehr ein isotroper dreidimensionaler Oszillator, sondern ein Oszillator mit verschiedenen Amplituden in Druckachsenrichtung bzw. senkrecht dazu. Die Orte mit gleichem Potential sind in niedriger Ordnung der Entwicklung nicht mehr Kugelschalen, sondern Rotationsellipsoide um die Gleichgewichtslage. Da die Oszillatorenstärke (7.5) der Übergänge proportional dem mittleren Amplitudenquadrat ist, werden wir für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Druckachse polarisiert ist, verschiedene Absorptionskonstanten erwarten, d.h. der Kristall

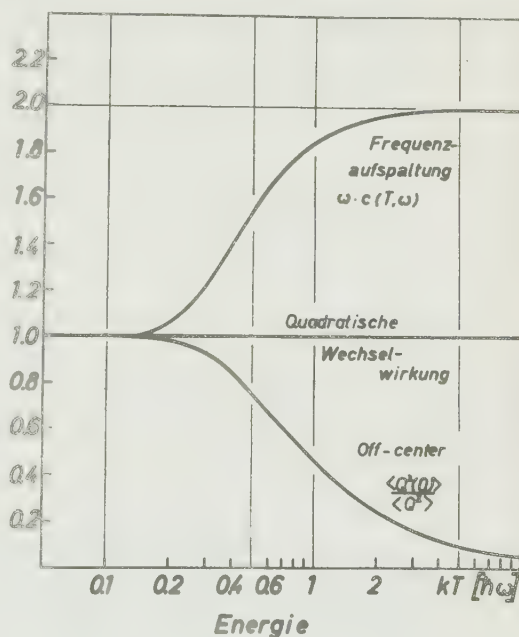


Abb. 28. Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Effekte, die zur Änderung der Oszillatorenstärke unter achsialem Druck beitragen

zeigt Dichroismus.

Zur quantitativen Berechnung des Effektes gehen wir auf die Ausdrücke der Tabelle 15 zurück und berechnen zuerst für jede spezielle Verzerrung $\vec{Q}_4$ die Differenz der Oszillatorenstärke $f_{||} - f_{\perp}$ für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Druckachse polarisiert ist. In Tabelle 16 sind die so erhaltenen Ausdrücke für die Oszillatorenstärkenänderung $\Delta f = f_{||} - f_{\perp}$ eines Übergangs bei der festen Verzerrung $\vec{Q}_4$ angegeben.

	P[001] $\vec{\eta}_{ } = (0,0,1), \vec{\eta}_{\perp} = (0,1,0)$	P[011] $\vec{\eta}_{ } = \frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,1), \vec{\eta}_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,\bar{1})$	P[111] $\vec{\eta}_{ } = \frac{1}{\sqrt{3}}(1,1,1), \vec{\eta}_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1,1,\bar{2})$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	$A_3^2 \{ Q_x^2 - Q_y^2 \}$	$-A_3^2 \{ Q_y Q_z \}$	$A_3^2 \{ \frac{1}{6} Q_x^2 + \frac{1}{6} Q_y^2 - \frac{1}{3} Q_z^2 - \frac{2}{3} Q_x Q_z - \frac{2}{3} Q_y Q_z - \frac{1}{6} Q_x Q_y \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$	$-A_4^2 \{ Q_x^2 - Q_y^2 \}$	$-2A_4^2 \{ Q_y Q_z \}$	$A_4^2 \{ -\frac{1}{6} Q_x^2 - \frac{1}{6} Q_y^2 + \frac{1}{3} Q_z^2 - \frac{4}{3} Q_x Q_z - \frac{4}{3} Q_y Q_z - \frac{1}{3} Q_x Q_y \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$-A_5^2 \{ Q_x^2 - Q_y^2 \}$	$+2A_5^2 \{ Q_y Q_z \}$	$A_5^2 \{ -\frac{1}{6} Q_x^2 - \frac{1}{6} Q_y^2 + \frac{1}{3} Q_z^2 + \frac{4}{3} Q_x Q_z + \frac{4}{3} Q_y Q_z + \frac{1}{3} Q_x Q_y \}$

Tabelle 16

Differenz der Oszillatorenstärke $\Delta f = f_{||} - f_{\perp}$ für Licht verschiedener Polarisationsrichtungen

Wir drehen nun das Koordinatensystem so, daß die z-Achse parallel zur Druckachse liegt. Für Druck in [001]-Richtung ist das bereits erreicht. Drückt man den Kristall in [111]-Richtung, so ist die Druckachse eine Achse mit dreizähliger Symmetrie. Zu jeder Verzerrung $\vec{Q}_4 = (Q_x, Q_y, Q_z)$ sind also auch die völlig gleichwertigen Verzerrungen $\vec{Q}_4' = (Q_y, Q_z, Q_x)$ und $\vec{Q}_4'' = (Q_z, Q_x, Q_y)$ möglich. Wir greifen der thermischen Mittelung an dieser Stelle etwas vor und addieren die Oszillatorenstärken dieser drei äquivalenten

Verzerrungen und teilen durch drei. Die Kennzeichnung dieser Addition erfolgt durch eine Tilde über den A_i^2 .

Die neuen Koordinaten Q_i' sind durch (7.9) definiert

$$(7.9) \quad \begin{array}{l} P[001] \quad \begin{array}{l} Q_x' = Q_x \\ Q_y' = Q_y \\ Q_z' = Q_z \end{array} \\ P[011] \quad \begin{array}{l} Q_x' = Q_x \\ Q_y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_y - Q_z) \\ Q_z' = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_y + Q_z) \end{array} \\ P[111] \quad \begin{array}{l} Q_x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_x - Q_y) \\ Q_y' = \frac{1}{\sqrt{6}}(Q_x + Q_y - 2Q_z) \\ Q_z' = \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_x + Q_y + Q_z) \end{array} \end{array}$$

Mit Hilfe dieser Überlegung, der Tabelle 16 und der Transformation (7.9) erhält man Tabelle 17.

	P[001]	P[011]	P[111]
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	$+A_3^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$-\frac{1}{2}A_3^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$-\frac{1}{2}\tilde{A}_3^2\{Q_z'^2 - \frac{1}{2}(Q_x'^2 + Q_y'^2)\}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$	$-A_4^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$-A_4^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$-\tilde{A}_4^2\{Q_z'^2 - \frac{1}{2}(Q_x'^2 + Q_y'^2)\}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$-A_5^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$+A_5^2\{Q_z'^2 - Q_y'^2\}$	$+A_5^2\{Q_z'^2 - \frac{1}{2}(Q_x'^2 + Q_y'^2)\}$

Tabelle 17

Differenz der Oszillatorenstärke Δf in dem Koordinatensystem, das die Druckachse als z-Richtung hat

Natürlich sind die beiden Tabellen 16 und 17 äquivalent. Der Vorteil der Darstellung von Δf in Tabelle 17 ist der, daß das Rotationsellipsoid der Q_{4i}^- -Amplitude auf Hauptachsen transformiert wurde. Führt man jetzt die Off-center Näherung $Q_i' = Q_{4i}' + Q_{4i0}$ ein und mittelt über alle dynamischen Verzerrungen Q_{4i}' und alle Potentialmulden Q_{40}' analog zu (7.3), (7.4), so geht $\tilde{A}_i^2$ wieder in A_i^2 über.

$$(7.10) \quad \begin{array}{l} Q_z' \equiv Q_{||} + Q_{||0} \Rightarrow \langle Q_z'^2 \rangle \equiv \langle Q_{||}^2 \rangle + Q_{||0}^2 \\ Q_y' \equiv Q_{\perp} + Q_{\perp0} \Rightarrow \langle Q_y'^2 \rangle = \langle Q_{\perp}^2 \rangle \equiv \langle Q_{\perp}^2 \rangle + Q_{\perp0}^2 \end{array}$$

Dabei ist zu beachten, daß Q_{110}^2 bzw. Q_{10}^2 durch Mittelung über alle N. Potentialmulden zu berechnen ist.

$$(7.11) \quad Q_{110}^2 = \frac{1}{N} \sum_{\text{Off-c.}} \{ \vec{Q}_{110} \cdot \vec{\xi} \}$$

$\vec{Q}_{110}$ ist der Ortsvektor der verschiedenen Mulden und $\vec{\xi}$ der Einheitsvektor in Druckachsenrichtung. Q_{10}^2 ist entsprechend definiert.

Wegen der Gleichwertigkeit von Q_x' - und Q_y' -Achse im Fall P [111] erhält man für Δf den gleichen Wert wie im Fall P [011] (7.10). Tabelle 18 gibt die relative Änderung $\frac{\Delta f}{f}$ der Oszillatorenstärke bei paritätsverbotenen Übergängen an.

	P[001]	P[011] . P[111]
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	$-3 c(T, \omega) \delta_3$ $+\frac{1}{\langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$	$+\frac{3}{2} c(T, \omega) \delta_5$ $-\frac{1}{2 \langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$	$+\frac{3}{2} c(T, \omega) \delta_3$ $-\frac{1}{2 \langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$	$+3 c(T, \omega) \delta_5$ $-\frac{1}{\langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$+\frac{3}{2} c(T, \omega) \delta_3$ $-\frac{1}{2 \langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$	$-3 c(T, \omega) \delta_5$ $+\frac{1}{\langle Q_4^2 \rangle} \{ Q_{110}^2 - Q_{10}^2 \}$

Tabelle 18
Relative Änderung $\frac{\Delta f}{f}$ der Oszillatorenstärke an Off-center Systemen

Das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle Q_4^2 \rangle$ für P = 0 wurde bereits in (7.12) definiert. Mit (7.7) und (7.10) findet man

$$(7.12) \quad \frac{\langle Q_{11}^2 \rangle - \langle Q_{10}^2 \rangle}{\langle Q_4^2 \rangle} = \frac{\Delta \langle Q_{11}^2 \rangle - \Delta \langle Q_{10}^2 \rangle}{\langle Q_4^2 \rangle} = -c(T, \omega) \{ \omega_{11} - \omega_{10} \} = -c(T, \omega) \delta$$

δ ist damit die Frequenzaufspaltung der entsprechenden dynamischen Verzerrung. Abb.29 zeigt das Aufspaltungsbild einer Q^- -Schwingung unter achsialem Druck. Die eingetragenen Aufspaltungen wurden von Busse u.Mitarb. (59) im Infrarot am $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ gemessen.

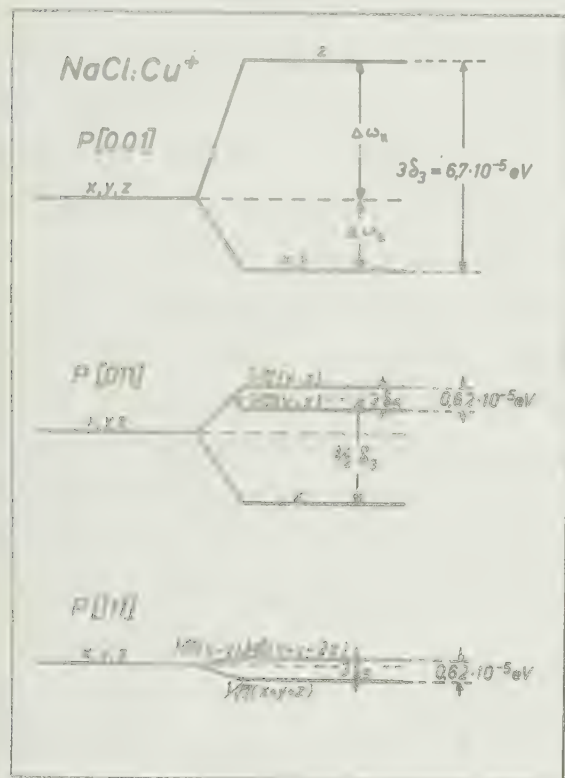


Abb.29. Druckaufspaltung der IR-Resonanzfrequenz bei $23,5 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$

Die relativen Änderungen der Oszillatorenstärke $\frac{\Delta f}{f}$ Tabelle 18 hängen nur noch von der Aufspaltung der Resonanzschwingung und der Verzerrung der Gitterzelle, aber nicht mehr von den Matrixelementen des speziellen Übergangs ab. Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{\Delta f}{f}$ besteht aus zwei Anteilen. Der eine ist proportional $c(T, \omega)$ und also konstant bei hohen Temperaturen, der andere hängt von der Änderung der Off-center Verzerrung ab und sinkt für hohe Temperaturen proportional $\frac{1}{T}$ Abb.28.

Wir haben bisher nur die linearen Entwicklungsglieder der Elektron-Gitterwechselwirkung (7.2) untersucht und gezeigt, daß sie über die Anharmonizität der Resonanzschwingung Oszillatorenstärkenänderungen unter Druck verursachen können. Die Glieder zweiter Ordnung in (7.2) enthalten die geraden Verzerrungen $q_{\beta_i}^+$, die durch äußeren Druck statisch erzeugt werden können. Für Druck in $[001]$ Richtung findet man

$$\begin{aligned}
 H_{[001]}^{(2)} &= V_{3,4} \left\{ -\frac{1}{2}(x) - \frac{\sqrt{3}}{2}(yz) \right\} Q_{4x}^- \delta Q_{31}^+ \\
 &+ V_{3,4} \left\{ -\frac{1}{2}(x) + \frac{\sqrt{3}}{2}(yz) \right\} Q_{4y}^- \delta Q_{31}^+ \\
 &+ V_{3,4} \{ (z) \} Q_{4z}^- \delta Q_{31}^+
 \end{aligned}
 \quad (7.13)$$

Das Transformationsverhalten der Entwicklungskoeffizienten ist in den geschweiften Klammern angegeben⁽⁵⁰⁾. $\vec{Q}_i$ ist die Symmetriekoordinate der Resonanzschwingung. Ebenso wie die linearen Terme ungerader Parität mischt auch die Störung (7.13) Wellenfunktionen von verschiedener Parität (7.1). Da die Oszillatorenstärke eine quadratische Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit ist (5.8), treten zusammen mit den linearen Termen gemischte Glieder auf, die proportional dem mittleren Amplitudenquadrat $\langle Q_4^2 \rangle$ und proportional der statischen Verzerrung δQ_{31}^+ sind. Diese Glieder hängen über die δQ_{31}^+ vom äußeren axialen Druck ab. Für kleine Off-center Auslenkungen beträgt die durch Glieder zweiter Ordnung verursachte relative Änderung der Oszillatorenstärke

$$(7.14) \quad \left. \frac{f_{\parallel} - f_{\perp}}{f} \right|_{H_{[001]}^2} = A_i \delta Q_{31}^+ = C_i$$

(7.14) hängt im Gegensatz zu den Ausdrücken der Tabelle 18 von den Matrixelementen des Übergangs ab, ist aber temperaturunabhängig Abb.28.

7.22 Druckeffekte durch Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit von Potentialmulden

Bisher haben wir Off-center Systeme mit kleinen statischen Verzerrungen untersucht und wollen uns jetzt Systemen mit großen Off-center Auslenkungen zuwenden. Diese Systeme zeigen im elektrischen Feld ausschließlich Oszillatorenstärkenänderungen der Absorptionsbanden, die durch Umbesetzung der verschiedenen Potentialmulden hervorgerufen werden, Abb.26. Wir wollen zeigen, daß auch axialer Druck derartige Umbesetzungen hervorrufen kann und zwar in weitaus stärkerem Maße als elektrische Felder von einigen 10^5 V/cm. In einem Potentialmodell mit zwei symmetrisch

zum Inversionspunkt gelegenen, bezüglich der Druckachsen äquivalenten Minima Abb.25 kann unter achsialem Druck keine Umbesetzung zwischen den Mulden eintreten, da der Druck als gerade Störung beide Minima in gleicher Weise anhebt oder absenkt. Zwei oder mehr nicht äquivalente Gruppen von Mulden sind notwendig, um der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Störions in den verschiedenen Gruppen unterschiedliche Werte zu geben. Abb.30 zeigt ein eindimensionales Potentialmodell mit zwei nicht äquivalenten Muldengruppen I und II, das unter achsialem Druck steht (rechte Bildhälfte). Dreidimensional liegen die Off-center Mulden in kubischen Gitterzellen meist in den Richtungen der 2-, 3- oder 4-zähligen Kristallachsen und haben alle den gleichen Abstand vom Zentrum. Abb.31 zeigt den speziellen Fall eines Oktaeders mit Potentialmulden in den $[111]$ -Richtungen; die Minima liegen auf den Ecken eines Würfels. Für jede Druckachsenrichtung sind die äquivalenten Mulden - das sind Minima mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit (gleicher Energie) unter Druck - gleichartig gekennzeichnet. Für Druck in $[001]$ -Richtung sind alle acht Mulden äquivalent, es gibt keine Umbesetzung. Für Druck in $[011]$ Richtung gibt es zwei verschiedene Gruppen I und II von Mulden, jeder Gruppe gehören vier Mulden an. Druck in $[111]$ -Richtung erzeugt ebenfalls 2 Gruppen, von denen der einen zwei, der anderen sechs Mulden angehören. Auf die gleiche Weise findet man diese Gruppen für Minima in Richtung der 2- und der 4-zähligen Kristallachsen.

Um die Änderung der Oszillatorenstärke durch Umbesetzung zu berechnen, gehen wir von den Formeln der Tabelle 17 aus. Wir vernachlässigen die dynamischen Verzerrungen, da sie nichts zur Umbesetzung beitragen und mitteln wie früher über alle Off-center Lagen nur mit dem Unterschied, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit der nicht äquivalenten Gruppen von Minima verschieden ist. Die Wahrscheinlichkeit W_i , daß sich das Störion in einer Mulde aus der i-ten Gruppe befindet, hängt mit der Zahl n_i der Mulden dieser Gruppe folgendermaßen zusammen

$$(7.15) \quad \sum_i n_i W_i = 1 \quad ; \quad \sum_i n_i = N$$

In Tabelle 19 ist die relative Änderung der Oszillatoren-

stärke $\frac{\Delta E}{E}$ angegeben (für acht Mulden in Richtung der 3-zähligen Kristallachsen Abb.31).

O_h	$P[001]$	$P[011]$	$P[111]$
$\Gamma_1' - \Gamma_3'$	0	$-\frac{1}{2} \{W_I - W_{II}\}$	$-\frac{3}{8} \{W_I - W_{II}\}$
$\Gamma_2' - \Gamma_4'$	0	$-\frac{1}{2} \{W_I - W_{II}\}$	$-\frac{3}{8} \{W_I - W_{II}\}$
$\Gamma_3' - \Gamma_5'$	0	$+\frac{1}{2} \{W_I - W_{II}\}$	$+\frac{3}{8} \{W_I - W_{II}\}$

Tabelle 19

$\frac{\Delta E}{E}$ für paritätsverbotene Übergänge durch Umbesetzung hervorgerufen. Mulden in $[111]$ -Richtung Abb.31

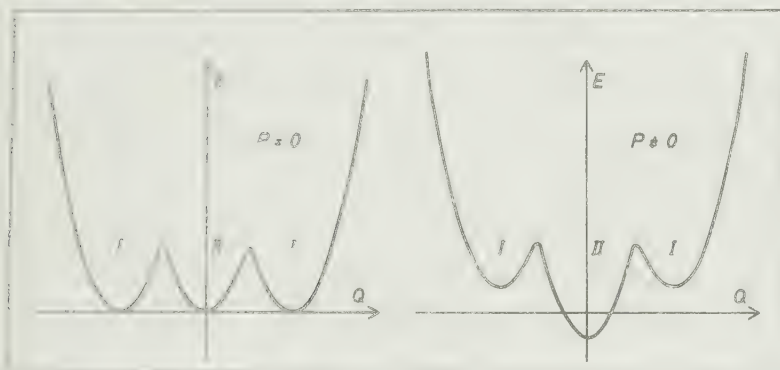


Abb.30. Nicht äquivalente Gruppen von Potentialmulden; links in der unverzerrten, rechts in der durch achsialen Druck gespannten Gitterzelle

W_I bzw. W_{II} bezeichnet die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Mulde in Richtung der Druckachse bzw. senkrecht dazu Abb.31. Die W_i hängen natürlich von der Druckrichtung ab. Die Effekte sind proportional zur Differenz der Besetzung zweier nicht äquivalenter Potentialminima. In Tabelle 19 haben wir unberücksichtigt gelassen, daß die Elektronenzustände eines Störions im Kristallfeld C_{3v} am Ort einer $[111]$ -Mulde aufspalten.

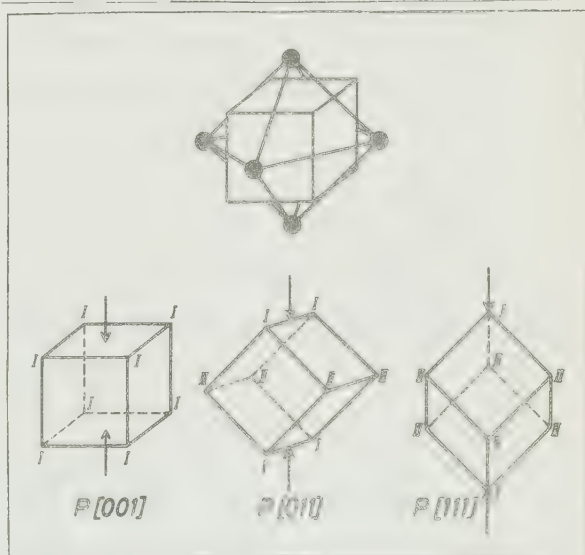


Abb.31. Äquivalente Potentialmulden in Richtung der dreizähligen Kristallachsen für verschiedene Druckachsenrichtungen

Die Aufspaltung folgt zwar erst aus der Störungsrechnung in 2. Ordnung, kann jedoch bei großen Off-center Auslenkungen durchaus so stark sein, daß im Spektrum getrennte Absorptionsbanden auftreten. Zur Bestimmung von $\frac{f_u - f_l}{f}$ für einen Übergang in C_{3v} müssen die Eigenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand bekannt sein. Die Oszillatorstärke kann dann für jede Potentialmulde berechnet werden, und nach Wichtung mit der Besetzungswahrscheinlichkeit läßt sich $f_u - f_l$ bestimmen. Wir werden hier etwas anders vorgehen, um den Übergang zum Fall kleiner Off-center Abstände Tabelle 19 nicht zu verlieren.

Die Eigenfunktionen der angeregten Zustände in C_{3v} können auch aus den Eigenfunktionen des ursprünglichen Zustandes in O_h durch Diagonalisieren einer Säkulargleichung 2. Ordnung der Art (6.1) gefunden werden. Man geht also nicht von den Termlagen in der Untergruppe aus, sondern treibt einfach die Störungsrechnung in O_h einen Schritt weiter. Der Vorteil dieses Verfahrens ist offensichtlich: Es läßt sich für beliebige Off-center Lagen anwenden, die Koeffizienten können aus denen der O_h Symmetrie berechnet werden, und die Winkelabhängigkeit ist die gleiche, wie bei der Berechnung in der Untergruppe. Da die Koeffizienten aus der O_h Symmetrie hervorgehen, erlauben Abweichungen vom erwarteten Verhalten Rückschlüsse auf spezielle Eigenschaften der Störstelle, die von der Störungsrechnung nicht erfaßt werden.

Der Term Γ_3^+ spaltet in C_{3v} nicht auf, $\Gamma_4^+(O_h)$ spaltet in Γ_2 und Γ_3 in C_{3v} , $\Gamma_5^+(O_h)$ in Γ_1 und Γ_3 auf. Die richtigen Linearkombinationen lassen sich aus den Eigenfunktionen in O_h aufbauen und lauten für das Potentialminimum mit dem Ortsvektor $\frac{Q_0}{\sqrt{3}}(\alpha, \beta, \gamma); |\alpha| = |\beta| = |\gamma| = 1$

$$(7.16a) \quad \Gamma_3^+(O_h) \left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = 3z^2 - r^2 \\ \psi_2 = \sqrt{3}(x^2 - y^2) \end{array} \right\} \Rightarrow \Gamma_3(C_{3v}) \left\{ \begin{array}{l} \psi_{31}^3 = 3z^2 - r^2 \\ \psi_{32}^3 = \sqrt{3}(x^2 - y^2) \end{array} \right.$$

$$(7.16b) \quad \Gamma_4^+(O_h) \left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = S_x \\ \psi_2 = S_y \\ \psi_3 = S_z \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nearrow \Gamma_2(C_{3v}) \left\{ \begin{array}{l} \psi_2^4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha S_x + \beta S_y + \gamma S_z) \\ \psi_3^4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha S_x + \beta S_y - 2\gamma S_z) \\ \psi_{32}^4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha S_x - \beta S_y) \end{array} \right. \\ \searrow \Gamma_3(C_{3v}) \left\{ \begin{array}{l} \psi_{31}^4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha S_x + \beta S_y - 2\gamma S_z) \\ \psi_{32}^4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha S_x - \beta S_y) \end{array} \right. \end{array}$$

$$(7.16c) \quad \Gamma_5^+(O_h) \left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = yz \\ \psi_2 = xz \\ \psi_3 = xy \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nearrow \Gamma_1(C_{3v}) \left\{ \begin{array}{l} \psi_1^5 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha(yz) + \beta(xz) + \gamma(xy)) \\ \psi_{31}^5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha(yz) + \beta(xz) - 2\gamma(xy)) \\ \psi_{32}^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(yz) - \beta(xz)) \end{array} \right. \\ \searrow \Gamma_3(C_{3v}) \left\{ \begin{array}{l} \psi_{31}^5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha(yz) + \beta(xz) - 2\gamma(xy)) \\ \psi_{32}^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(yz) - \beta(xz)) \end{array} \right. \end{array}$$

Berechnet man mit (7.16) genau wie im unaufgespaltenen Fall die Änderung der Oszillatorenstärke jedes einzelnen Übergangs in C_{3v} , so findet man Tabelle 20.

O_h	C_{3v}	P[001]	P[011]	P[111]
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	0	$-\frac{1}{2}(W_I - W_{II})$	$-\frac{3}{8}(W_I - W_{II})$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$	0	0	0
	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	0	$-\frac{1}{2}(W_I - W_{II})$	$-\frac{3}{8}(W_I - W_{II})$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	0	$+(W_I - W_{II})$	$+\frac{3}{8}(W_I - W_{II})$
	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	0	$-\frac{1}{2}(W_I - W_{II})$	$-\frac{3}{8}(W_I - W_{II})$

Tabelle 20

$\frac{f_{11} - f_{12}}{f}$ hervorgerufen durch Umbesetzung zwischen Mulden in den $[111]$ - Richtungen

Die Summe von $\frac{\Delta f}{f}$ für die Übergänge nach der Aufspaltung in C_{3v} muß natürlich gleich dem Wert $\frac{\Delta f}{f}$ des ursprünglichen Übergangs in O_h Tabelle 19 sein. Mit Hilfe der Tabellen 19 und 20 läßt sich aus der Änderung der Oszillatorenstärke unter Druck das Transformationsverhalten der angeregten Zustände des Übergangs bestimmen.

Befinden sich die Potentialmulden in anderen Achsenrichtungen, so lassen sich auf die gleiche Weise ähnliche Tabellen aufstellen. Uihlein hat sie für die 4-zählige und die 2-zählige Achse in der Punktgruppe O_h angegeben⁽⁶⁾.

Die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeit zwischen zwei nicht äquivalenten Mulden mit kleiner aber endlicher Übergangswahrscheinlichkeit, die sich im thermi-

schen Gleichgewicht befinden, läßt sich mit Hilfe der Boltzmannstatistik berechnen Abb.32.

$$(7.17) \quad W_I = \frac{1}{Z} \sum_n \exp\left(-\frac{E(n) + \frac{\Delta}{2}}{kT}\right); \quad W_{II} = \frac{1}{Z} \sum_n \exp\left(-\frac{E(n) - \frac{\Delta}{2}}{kT}\right)$$

$$Z = n_I \sum_n \exp\left(-\frac{E(n) + \frac{\Delta}{2}}{kT}\right) + n_{II} \sum_n \exp\left(-\frac{E(n) - \frac{\Delta}{2}}{kT}\right)$$

$$W_I - W_{II} \approx -\frac{\Delta}{NkT} \quad \text{für } \frac{\Delta}{2kT} \ll 1$$

Für den Fall P[011] und für Mulden in den [111]-Richtungen ist $n_I = n_{II} = 4$ Abb.31

$$(7.18) \quad W_I - W_{II} \Big|_{P[011]}^{[111]} = -\frac{1}{4} \tanh \frac{\Delta}{2kT} \approx -\frac{\Delta}{8kT} \quad \text{für } \frac{\Delta}{2kT} \ll 1$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von $\frac{\Delta f}{f}$ läßt sich daher mit (7.17) $\Delta = \Delta(P)$ bestimmen.

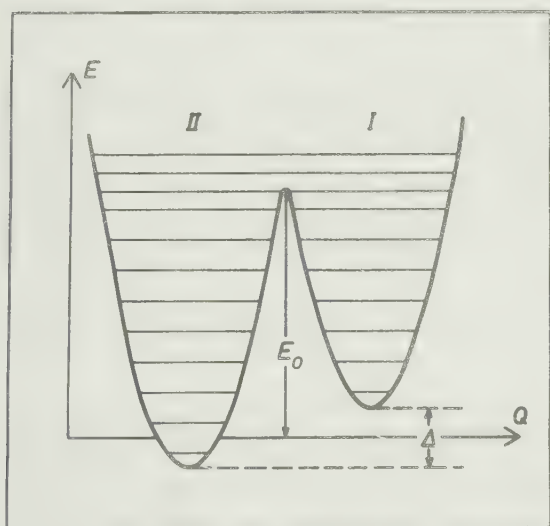


Abb.32. Nicht äquivalente Potentialmulden unter achsialem Druck

Uns interessiert nun, wie schnell sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Muldengruppen einstellt, wenn durch plötzlich angelegten Druck eine Energiedifferenz Δ zwischen den Mulden Abb.32 auftritt. Wir wollen die Zeitabhängigkeit von $\frac{\Delta f}{f}$ am Beispiel der acht Off-center Minima Abb.31 in Richtung der 3-zähligen Achsen und für Druck in [011]-Richtung berechnen.

Es sei W_I (W_{II}) die Wahrscheinlichkeit, daß

sich das Störion in einer Mulde der Gruppe I (II) befindet. Mit $\gamma_{I \rightarrow II}$ ($\gamma_{II \rightarrow I}$) bezeichnen wir die Übergangswahrscheinlichkeit von einer Mulde der Gruppe I (II) in eine benachbarte Mulde der Gruppe II (I). Aus Symmetriegründen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit W_i für äquivalente Mulden zu allen Zeiten gleich. Bei kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten befindet sich das Störion in jeder Mulde stets im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Wir erhalten

dann die Differentialgleichung

$$(7.19) \quad \frac{dW_I}{dt} = -2\gamma_{II} W_I + 2\gamma_{II} W_{II} ; 4W_I + 4W_{II} = 1$$

für W_I . Der Faktor 2 auf der rechten Seite von (7.19) kommt daher, daß jede Mulde die Möglichkeit hat, sich in zwei benachbarte Mulden von der anderen Gruppe zu entleeren. Zur Zeit $t = 0$ sollen alle Mulden gleich besetzt sein. Wir erhalten die Randbedingung

$$(7.20) \quad W_I(t=0) = W_{II}(t=0) = \frac{1}{8}$$

Die Lösung von (7.19) lautet dann

$$(7.21) \quad W_I(t) = \frac{1}{8} \left\{ \frac{\gamma_{II} - \gamma_{II}}{\gamma_{II} + \gamma_{II}} \cdot e^{-2(\gamma_{II} + \gamma_{II})t} + \frac{2\gamma_{II}}{\gamma_{II} + \gamma_{II}} \right\}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $\gamma_{I II}$ und $\gamma_{II I}$ berechnen wir mit Hilfe der Boltzmannverteilung im harmonischen Oszillatorpotential. Die Wahrscheinlichkeit W , daß ein Zustand mit $E > E_0$ Abb.32 besetzt ist, beträgt

$$(7.22) \quad W = e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

Vernachlässigt man das Tunneln des Störions durch den Potentialwall, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß das Störion die Mulden wechselt

$$(7.23) \quad \gamma_{II} = \nu e^{-\frac{E_0 - \Delta/2}{kT}}$$

$$\gamma_{II} = \nu e^{-\frac{E_0 + \Delta/2}{kT}}$$

ν ist die Schwingungsfrequenz des Störions in einer Mulde. Um die Mulden zu wechseln, muß das Ion ja erstens "über dem Berg" und zweitens in der Nähe des Berges sein. Letzteres ist es nur einmal pro Schwingungsperiode. Mit (7.23) folgt aus (7.21)

$$(7.24) \quad W_I = \frac{1}{8} \left\{ \tanh \frac{\Delta}{2kT} \cdot \exp(-4\nu t \cosh \frac{\Delta}{2kT} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}) + \frac{e^{-\frac{\Delta}{2kT}}}{\cosh \frac{\Delta}{2kT}} \right\}$$

Uns interessieren Näherungslösungen für $\Delta \ll kT$

$$(7.25) \quad W_I \approx \frac{1}{8} \left\{ \frac{\Delta}{2kT} \exp(-4\nu t e^{-\frac{E_0}{kT}}) + 1 - \frac{\Delta}{2kT} \right\}$$

Mit (7.21) und (7.25) erhält man

$$(7.26) \quad W_I - W_{II} \approx \frac{\Delta}{8kT} (e^{-\frac{t}{\tau}} - 1) \quad \text{für } \frac{\Delta}{2} \ll kT$$

$$\tau = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E_0}{kT}}$$

Die Relaxationszeit τ von $\frac{dI}{dt}$ Tabelle 19 und 20 hängt nicht von der Energiedifferenz Δ , wohl aber von der Höhe des Potentialwells E_0 und der Frequenz ν ab. Ist daher τ für mehrere Temperaturen T bekannt, so können E_0 und ν bestimmt werden. Für sehr kurze Umbesetzungszeiten ($\tau \ll t$) geht (7.26) wie erwartet in (7.18) über. Dieser Fall liegt bei hohen Temperaturen T und hohen Frequenzen ν vor.

Bei tiefen Temperaturen wird τ sehr groß. Verzerren wir das System plötzlich, so gleichen sich die Besetzungszahlen der Potentialmulden erst nach Tagen oder Wochen aus. Wir haben ein Beispiel für einen überbesetzten metastabilen Zustand und können das Off-center System durch eine negative Temperatur charakterisieren. Für Relaxationszeiten in der Größenordnung von Millisekunden könnte die Umbesetzung z.B. durch elektrische Felder oder Phononen stimuliert werden, so daß die praktische Anwendung der Off-center Systeme als Maser oder Phononenlaser im Bereich des Möglichen liegt.

7.3 Vergleich mit den Experimenten

Wir haben unsere Berechnungen der Off-center Effekte auf zwei Grenzfälle hin ausgerichtet: die Änderung der Off-center Auslenkung Q_0 durch den Druck und die Umbesetzung der Potentialmulden bei großem Q_0 . Der erste Fall enthält wiederum als Grenzfall die Möglichkeit, daß überhaupt keine Off-center Auslenkung vorliegt. Die Grenzfälle lassen sich sehr gut durch das charakteristische Temperaturverhalten des Druckeffektes unterscheiden, und wir haben das Glück, daß sie in den Systemen $d^{10} \rightarrow d^9$ s beim $KCl:Ag^+$ ($Q_0 \approx 0$), $NaCl:Cu^+$ (Q_0 klein) und $KCl:Cu^+$ (Q_0 groß) in verhältnismäßig reiner Form vorliegen.

7.31 KCl:Ag⁺

Das Bandensystem des KCl:Ag⁺ im Ultravioletten ist in Abb.33 angegeben. Fußgänger und Mitarb.⁽⁶⁰⁾ zeigten, daß zwar keine merkliche Off-center Auslenkung vorhanden ist,

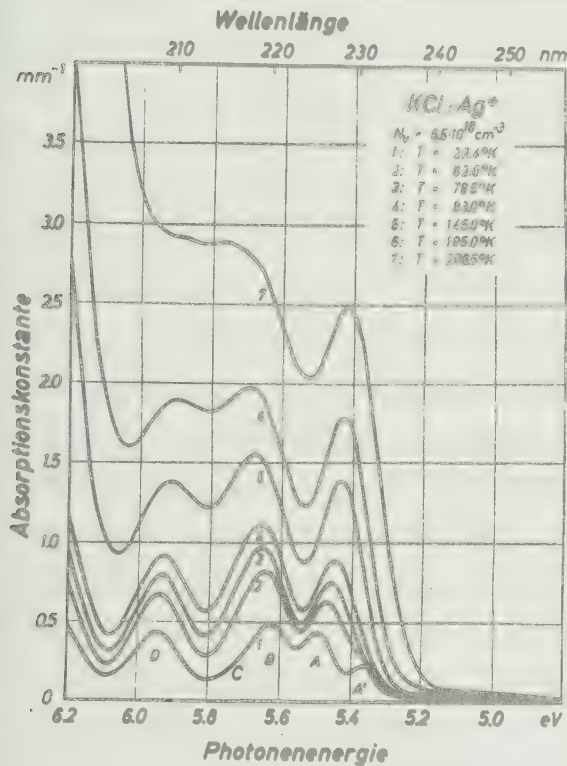


Abb.33. Absorptionsbanden in KCl:Ag⁺ (nach K.Fußgänger)

daß die an die Übergänge an-koppelnden ungeraden Schwin-gungen aber deutlich anhar-monisch sind. Gebhardt und Mohler⁽⁵⁴⁾ bestimmten das Transformationsverhalten der einzelnen Übergänge mit Hil-fe des Stark-Effektes.

Tabelle 18 zeigt das typische Vorzeichen von $\frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{12}}{\epsilon}$ für die verschiedenen Über-gänge. Kennt man das Vorzei-chen der Frequenzaufspaltung Abb.29, so kann bei vernach-lässigbarem Off-center Effekt die Symmetrie des Übergangs aus dem Vorzeichen der Oszil-latorenstärkenänderung be-stimmt werden. $3\delta_3 = \omega_{11} - \omega_{12}$ (7.12) ist für Druck in [001]-Rich-tung nun für alle bekannten

Systeme (KJ:Ag⁺ (61), NaCl:Cu⁺ (59)) positiv, d.h. die zu-sammengepreßten Federn der Γ_4^- -Schwingung werden härter. Die Terme 2.Ordnung(7.19) könnten zwar das Vorzeichen um-drehen, doch würde dann auch das typische Temperaturverhal-ten von $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$ Abb.28 umgekehrt; es wäre dann $|\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}(K_{12}(\omega))| = |\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}(K_{11}(\omega))|$. Da dies bei der B-Bande in KCl:Ag⁺ nicht der Fall ist, kön-nen wir aus dem negativen Druckeffekt Abb.8 also schließen, daß es sich bei dieser Bande um den Übergang $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_3^+$ han-delt und bestätigen damit die Zuordnung von Gebhardt und Mohler. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$ bei der B-Bande läßt sich die relative Aufspaltung $\frac{\Delta\omega}{\omega} \big|_{\Gamma_3^+} = \frac{3\delta_3}{\omega}$ der IR-Resonanzschwingung bei 38,8 cm⁻¹ zu 1,25 · 10⁻² /100atm be-stimmen. Für Druck in [011]- und [111]-Richtung erhielten wir keine Druckeffekte. Dies zeigt, daß δ_5 viel kleiner als δ_3 ist und bestätigt damit die beim NaCl:Cu⁺ Abb.29 gewonnene

Erfahrung, daß die Ankopplung der Resonanzschwingung an Verzerrungen der Symmetrie Γ_2^+ weniger als 1/10 der Kopplung an Γ_3^+ -Verzerrungen beträgt.

Die A-Bande zeigt ebenso wie die B-Bande das typische Anwachsen von $|\frac{\Delta f}{f}|$ mit der Temperatur Abb. 8. Allerdings ist der Effekt viel kleiner und sollte doch wegen des negativen Vorzeichens genau so groß sein und dann wie die B-Bande einen Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_2^+$ zugeordnet werden. Gebhardt und Mohler haben mit Hilfe des Stark-Effektes⁽⁵⁴⁾, Fröhlich und Mitarb.⁽⁶²⁾ durch Zwei-Photonenabsorption gezeigt, daß die A-Bande aus einem Gemisch der Übergänge $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ besteht. Das erklärt sofort unseren zu kleinen Druckeffekt, da die relativen Oszillatorenstärkenänderungen $\frac{\Delta f}{f}$ dieser beiden Übergänge nach Tabelle 18 verschiedenen Vorzeichen haben. Verwenden wir den bereits bestimmten Wert für die Frequenzaufspaltung unter Druck, so erhalten wir für das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Übergänge, die zur A-Bande beitragen, den Wert $f_3/f_5 = 2,7$. Das Verhältnis ist zwar kleiner als das von Fröhlich bei Zimmertemperatur ermittelte ($f_3/f_5 = 5$), zeigt jedoch ebenfalls, daß der Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ stärker als der Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ vertreten ist. Da wir $\frac{\Delta f}{f}$ nur für Druck in $[001]$ -Richtung messen konnten, können wir nach Tabelle 18 nicht zwischen den Übergängen $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ unterscheiden.

Der Betrag des Off-center Terms in Tabelle 18 nimmt im Gegensatz zu dem des Frequenzaufspaltungsterms mit zunehmender Temperatur ab Abb. 28. Die Oszillatorenstärkenänderung der D-Bande in KCl:Ag^+ Abb. 8 nimmt mit der Temperatur ab und zwingt uns daher einen Off-center Term in Betracht zu ziehen. Aus dem Vorzeichen des Effektes folgt, daß die D-Bande dem Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ (Γ_4^+) entspricht. Zieht man den Frequenzaufspaltungseffekt für einen Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ von $\frac{\Delta f}{f}$ ab, so kann der verbleibende Rest durch eine Änderung $\Delta Q_{10}^2 = |Q_{10}^2 - Q_{12}^2|$ der Off-center Auslenkung erklärt werden; sie beträgt bei 100 atm Druck 3,2% des mittleren Amplitudenquadrates $\langle Q^2(0) \rangle$ der IR-Resonanzschwingung bei 0° K. $Q_{10}^2 - Q_{12}^2$ ist, wie zu erwarten, stets negativ! Wir werden dieses eigenartige Off-center Verhalten der D-Bande beim

Vergleich mit dem beim $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ im nächsten Kapitel vor-
stehen lernen. Die A'-Bande (5,36eV), die nur bei tiefen
Temperaturen von der A-Bande getrennt ist, konnte dem Über-
gang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ zugeordnet werden.

Übergang	Bande	$\frac{3\delta_3}{\omega} = \frac{\Delta\omega}{\omega} \Big _{\Gamma_3^+}$	$\frac{\Delta Q^2}{\langle Q^2(T=0) \rangle}$	G	f_3/f_5
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+, \Gamma_5^+$	A	$1,25 \cdot 10^{-2} +)$	0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,7
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$	B	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0	$0,4 \cdot 10^{-2}$	-
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	D	$1,25 \cdot 10^{-2} +)$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$-1,3 \cdot 10^{-2}$	-

Tabelle 21. Anpassungsdaten für $\text{KCl}:\text{Ag}^+$ bei 100 atm.

+)aus dem Druckeffekt der B-Bande ermittelt

Die Terme G der quadratischen Elektron-Gitterwechsel-
wirkung (7.14) sind bei allen Banden von der Größenord-
nung $1 \cdot 10^{-2}$ bei 100 atm. Dieser relativ große Wert bestä-
tigt die von Fußgänger und Mitarb. (60) gefundene Tatsache,
daß diese anharmonischen Terme beim System $\text{KCl}:\text{Ag}^+$ nicht
vernachlässigt werden können. In Tabelle 21 sind die An-
passungsdaten für das System $\text{KCl}:\text{Ag}^+$ zusammengefaßt, in
Abb.8 sind die Meßpunkte und die berechneten Kurven von
 $\frac{\Delta f}{f}$ in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch auf-
getragen.

7.32 $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$

Der Druckeffekt Abb.8 an den beiden Hauptbanden A und
D zeigt hier das typische Temperaturverhalten des Off-center
Effektes Abb.28: $\left| \frac{\Delta f}{f} \right|$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab.
Der Off-center Term in Tabelle 18 muß so groß sein, daß er
den Frequenzaufspaltungsterm ($\frac{\Delta\omega}{\omega} \Big|_{\Gamma_1^+} = 2,34 \cdot 10^{-2}/100\text{atm}$)
überkompensiert. Glücklicherweise ist die Frequenzaufspal-
tung $\frac{\Delta\omega}{\omega}$ der IR-Resonanz bei $23,5 \text{ cm}^{-1}$ von Busse und Mitarb. (59)
unter achsialem Druck gemessen worden. Wir kennen daher den
ersten Term der Tabelle 18 und können den Off-center Term
aus den Messungen berechnen. Das Vorzeichen des Effektes

zeigt, daß es sich bei der D-Bande um den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+(\Gamma_4^+)$, bei der A-Bande wieder um ein Gemisch der Übergänge $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+(\Gamma_4^+)$ handelt. Datta⁽³⁷⁾ hatte diese Zuordnung bereits früher mit Stark-Effektmessungen gefunden und gezeigt, daß beide Banden den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ nicht den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ enthalten.

Führt man unsere Messungen an die Theorie an, so findet man für die D-Bande die relative Änderung der Off-center Auslenkung $\Delta Q_0^2 / \langle Q^2(0) \rangle = 5,0 \cdot 10^{-2} / 100 \text{ atm}$ und für das Oszillatorenstärkenverhältnis der beiden A-Bandenübergänge $f_3/f_5 = 1,2$. Die quadratischen Wechselwirkungsterme (7.14) sind etwas größer als beim KCl:Ag^+ . Tabelle 22 zeigt die Anpassungswerte und Abb.8 die graphische Darstellung der theoretischen Temperaturabhängigkeit von $\frac{\Delta Q_0^2}{f}$.

Übergang	Bande	$\frac{3\delta_3}{\omega_3} + \frac{\delta_5}{\omega_5} \Gamma_1^+ $	$\frac{\Delta Q_0^2}{\langle Q^2(0) \rangle}$	σ	f_3/f_5
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+, \Gamma_5^+$	A	$2,34 \cdot 10^{-24}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,2
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	D	$2,34 \cdot 10^{-24}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$-2,3 \cdot 10^{-2}$	-

Tabelle 22. Anpassungsdaten für NaCl:Cu^+ bei 100atm
+)Referenz(59) ++)aus dem Effekt der D-Bande ermittelt

Wir haben im KCl:Ag^+ bei der D-Bande eine Off-center Auslenkung des Ag^+ Ions in der Gitterzelle gefunden, ohne bei der A- und B-Bande etwas von dieser Verzerrung zu merken. Es ist ganz unmöglich, daß der Gleichgewichtsort des gemeinsamen Grundzustandes aus dem Zentrum ausgelenkt ist, da dann alle Banden unter schließem Druck Off-center Effekte nach Tabelle 18 zeigen müßten. Eine Off-center Auslenkung des Ag^+ Ions müßte sich auch in der IR-Resonanz widerspiegeln, man findet jedoch keine Anzeichen dafür. Das Off-center Verhalten muß sich beim KCl:Ag^+ daher auf gewisse angeregte Zustände beschränken und wir wollen in folgenden eine Interpretation des Off-center Terms in Tabelle 18 geben, die auch die Effekte beim NaCl:Cu^+ besser erklärt.

Der Off-center Term in Tabelle 18 geht auf das konstante Glied $\psi_{41}^-(r)Q_{410}^-$ in der Elektron-Verförmungswirkung (7.2) zurück. Jedes andere Summenglied ΔH dieser Form zum Elektronenhamiltonoperator bewirkt eine Beimischung ungerader Wellenfunktionen zum angeregten Zustand und damit einen formal gleichartigen Term in Tabelle 18.

$$(7.27) \quad \Delta H = \sum_i W_{4i}^-(r) \lambda_{4i0}^-$$

Der Parameter λ_{4i0}^- ist analog zur Off-center Auslenkung Q_{410}^- ein Maß für die Vermischung ungerader Wellenfunktionen zu den Funktionen des angeregten Zustandes ψ^+ . In Tabelle 18 ist daher Q_0 usw. nur durch λ_{40} zu ersetzen, d.h. die Temperaturabhängigkeit der Oszillatorenhäufigkeitsänderung bleibt voll erhalten. Ein Zusatzterm des Art (7.27) verursacht nun aber Energieänderungen der Elektronenzustände ψ^+ , die linear in der Verzerrungskordinate q_4^- sind

$$(7.28) \quad \psi^{+(1)} = \psi^+ + \lambda_{40} \frac{\langle \psi^- | W_4^- | \psi^+ \rangle}{E^+ - E^-} \psi^-$$

$$\Delta E = \frac{2\lambda_{40} q_4^-}{E^+ - E^-} \langle \psi^+ | V_4^- | \psi^- \rangle \langle \psi^+ | W_4^- | \psi^- \rangle$$

Der Gleichgewichtsabstand Q_0 der Energieflächen in der Born-Oppenheimer-Näherung wird wie bei den geraden Verzerrungen Kapitel 5 gefunden. Nehmen wir an, daß nur der spezielle angeregte Zustand der D-Bande einer Wechselwirkung der Art (7.27) unterliegt, so erhält man im Konfigurationskoordinatenmodell ein Aufspaltungsbild nach Abb. 34. Hier sind die Energieflächen der Zustände im $KCl:Ag^+$ in Abhängigkeit von der Verzerrung q_4^- aufgetragen. Die Verdopplung der D-Bandenzustände ist hier keine Aufspaltung der Elektronenfunktionen wie beim Jahn-Tellereffekt, sondern eine Aufhebung der Positionsentartung im Zentrum $q_4^- = 0$. (7.28) bedeutet ja, daß auf das Störion im angeregten Zustand der D-Bande eine Kraft $\frac{d\Delta E}{dq_4^-}$ wirkt, die eine Auslenkung Q_0 aus dem Zentrum hervorruft. Da die Richtung der Kraft aus Symmetriegründen bei $q_4^- = 0$ in alle äquivalenten Kristallrichtungen weist, besteht analog zum Jahn-Tellereffekt die Möglichkeit

einer ganzen Zahl von gleichartigen Verzerrungen des Komplexes, die bei $q_4 = 0$ entartet sind.

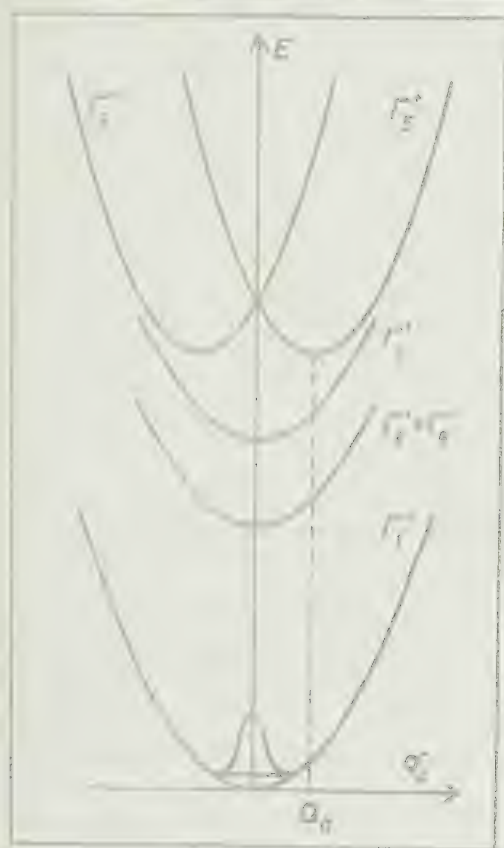


Abb.34. Konfigurationskoordinatenmodell von KCl:Ag⁺

Eine Off-center Auslenkung Q_0 im angeregten Zustand erklärt also die Experimente, wir müssen uns nur noch eine physikalische Erklärung des Parameters

λ_{40} verschaffen. Eine chemische Bindung zwischen dem Störion und einem der nächsten Nachbarn kann durch den Zusatzterm (7.27) beschrieben werden. λ_{40} ist dann ein Maß für den Kovalenzparameter. Die starke Termabhängigkeit der kovalenten Bindung erklärt das unterschiedliche Bindungsverhalten der Zustände im KCl:Ag⁺. Ein Zustand d^9 zeigt Hybridorbitale nach Abb.35. Die Elektronenwolken sind längs der z-Achse ($s-d_{z^2}$) bzw. in der xy Ebene ($s+d_{x^2-y^2}$) orientiert und viele Systeme mit dieser Elektronenkonfiguration bevorzugen daher Bindungen längs der z-Achse⁽⁶³⁾. Kleine Störionen

dieser Art sollten daher im angeregten Zustand oder bei nicht zu großem Energieabstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand auch im Grundzustand durch kovalente Bindung in [011]-Richtung ausgelenkt werden. In dieser Richtung hat das Störion jeweils nur zwei nächste Nachbarn und braucht seine lineare Elektronenwolke am wenigsten abzuwickeln Abb.36. Die voll lineare Anordnung mit dem Störion im Zentrum und ausgerichteten Elektronenwolken in [001]-Richtung hat für kleine Störionen zu große Bindungslängen und damit eine viel höhere Energie. Allenfalls im NaCl:Ag⁺ sind solche Bindungen möglich, die wegen ihrer geraden Formität auch einen Jahn-Teller Effekt im angeregten Zustand verursachen können. Messungen mit echtem Druck an diesem System könnten hier Aufklärung verschaffen. Tatsächlich konnte von Willein⁽⁶⁾ am RbBr:Ag⁺ und RbCl:Ag⁺-Systemen

mit mittlerer Off-center Auslenkung, die von uns erwartete Auslenkungsrichtung $[011]$ gefunden werden.

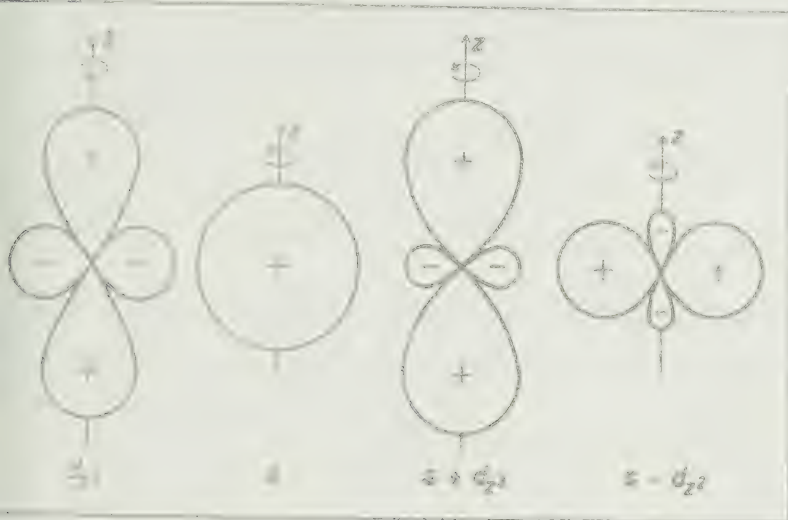
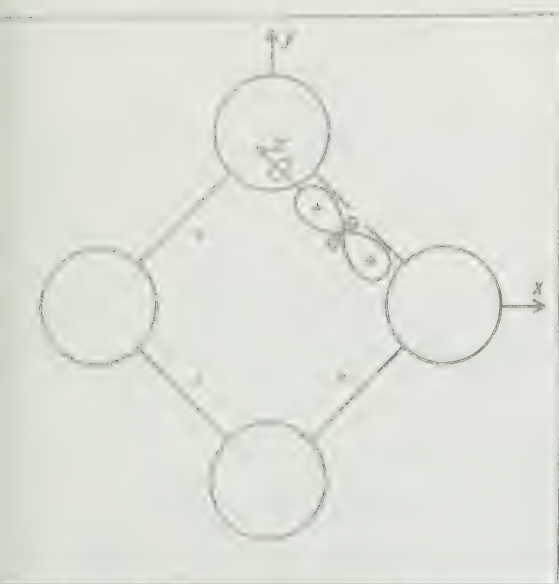


Abb.35. d_{z^2} und s Orbital sowie ihre Hybride (nach L.Orgel)

Beim $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ gibt es andere Hinweise darauf, daß im unangeregten Zustand eine Off-center Auslenkung Abb.37 vorliegt. Wir denken uns in Abb.34 die angeregten Zustände ohne Off-center Auslenkung weg und legen ein äußeres elektrisches Feld an den Kristall. In Abb.34 ist dann der Term $+F \cdot e \cdot q_4^-$ zu addieren und man erhält eine Verschiebung der Parabelminima im Grund- und angeregten Zustand Abb.38. Da beide Parabeln im angeregten Zustand die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit für polarisiertes Licht haben, erhalten wir eine Energieaufspaltung nach dem Anlegen des Feldes von $2\Delta = 2Fe \cdot Q_0$ am Ort des Minimums des Grundzustandes. Da die Banden hauptsächlich durch



gerade Verzerrungen verbreitert werden, sehen wir nach dem Anlegen eines Feldes in Absorption zwei um den Energiebetrag 2Δ aufgespaltene Banden der ursprünglichen Halbwertsbreite H

Abb.36. Off-center System im Molekülbild

$$(7.29) \quad \begin{aligned} y_1 &= A e^{-\alpha(x-\Delta)^2} \\ y_2 &= A e^{-\alpha(x+\Delta)^2} \end{aligned} \quad \alpha = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

x ist die Photonenenergie, die elektronische Energie E_0 ist als Nullpunkt gewählt. Die aufgespaltene Absorptionsbande hat die Form

$$(7.30) \quad \begin{aligned} y_1 + y_2 &= 2A e^{-\alpha x^2 - \alpha \Delta^2} \cdot \cosh 2\alpha \Delta x \approx 2A e^{-\alpha x^2 - \alpha \Delta^2} \cdot e^{2\alpha^2 \Delta^2 x^2} \\ &\approx 2A e^{-\alpha' \Delta^2} \quad \text{mit } \alpha' = \alpha(1 - 2\alpha \Delta^2) \quad \text{für } 2\alpha \Delta \ll 1 \end{aligned}$$

Die relative Änderung der Halbwertsbreite der Bande ist damit proportional dem Quadrat des elektrischen Feldes.

$$(7.31) \quad \frac{\Delta H}{H} = -\frac{1}{2} \frac{d\alpha}{\alpha} = +\alpha \Delta^2 = \frac{4 \ln 2}{H^2} F_e^2 Q_0^2$$

Da $H^2 \propto T$ gilt, ist die relative Halbwertsbreitenänderung umgekehrt proportional der Temperatur.

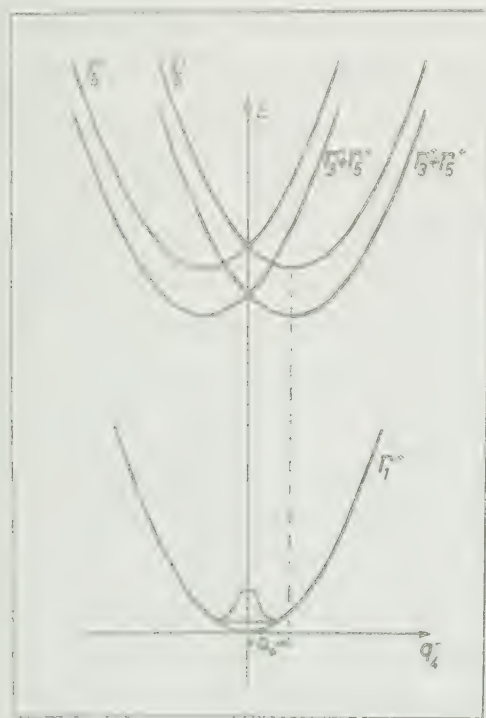


Abb. 37. Konfigurationskoordinatenmodell von NaCl:Cu⁺

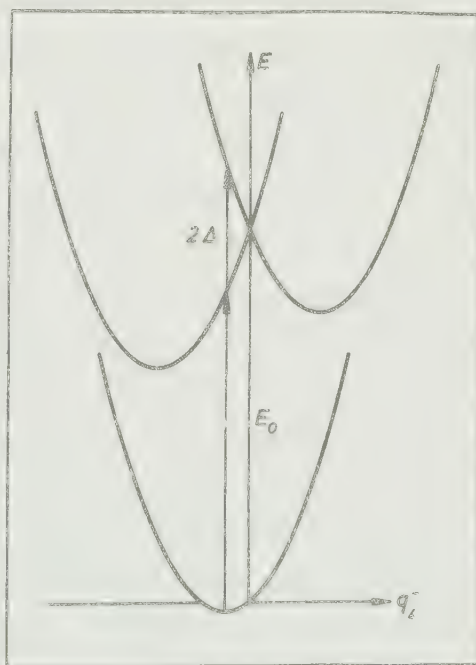


Abb. 38. Bandenverbreiterung im elektrischen Feld

Für die D-Bande im NaCl:Cu⁺ ist $\frac{\Delta H}{H}$ von Dultz für alle Polarisations- und Feldrichtungen bei 78°K gemessen worden [37]. $\frac{\Delta H}{H}$ hängt wirklich quadratisch vom Feld ab und ist stets positiv wie (7.31) vorhersagt. Für ein elektrisches

Feld von 86,2 kV/cm findet man den mittleren Wert von $\frac{\Delta W}{H} = 2,7 \cdot 10^{-5}$. Berücksichtigt man die Lorentz-Korrektur für das elektrische Feld in einer Vakuole im NaCl, so schätzt man mit Hilfe von (7.31) die Off-center Auslenkung Q_0 von NaCl:Cu⁺ im angeregten Zustand zu 0,8 Å ab. Dieser Wert ist recht hoch, und wir vermuten daher, daß die Krümmung des Potentials im Grundzustand des NaCl:Cu⁺ kleiner ist, als die IR-Resonanzfrequenz vermuten läßt. Da das elektrische Feld ohne diese Annahme im Grundzustand Auslenkungen des Cu⁺-Ions von etwa 0,01 Å verursacht ($\sqrt{\langle Q^2(0) \rangle} = 0,15 \text{ Å}$) kann ein flacheres Potential in der Umgebung des Zentrums ohne Frequenzänderung eine wesentliche Reduktion von Q_0 bewirken.

Die Off-center Auslenkung Q_0 nach Abb. 37 im angeregten Zustand hat die Unsymmetrie der Absorptionsbande zur Folge⁽⁶⁴⁾. Die langwellige Flanke der Bande sollte bei tiefer Temperatur steiler als die kurzwellige Flanke sein. Diese Unsymmetrie der Absorptionsbande wird tatsächlich bei der D-Bande in NaCl:Cu⁺ beobachtet. Setzt man die Bande aus zwei halben Gaußkurven zusammen, so differieren die beiden Halbwertsbreiten um etwa 7 % bei 20°K. Aus den Angaben von Keil⁽⁶⁴⁾ läßt sich damit für den angeregten Zustand der D-Bande eine Off-center Auslenkung Q_0 von 0,3 Å abschätzen. So grob unsere Abschätzung auch sein mag (Frequenz im Grund- und angeregten Zustand gleich, Verbreiterung der Bande nur durch Schwingungen gerader Parität), so weist sie doch in die gleiche Richtung wie die Stark-Effektmessung und bestätigt die Annahme einer Off-center Auslenkung im angeregten Zustand.

Wir können aber auch aus $\frac{\Delta Q_0^2}{\langle Q^2(0) \rangle}$ Tabelle 22 die Off-center Auslenkung Q_0 errechnen. Dazu nehmen wir an, daß die Gitterzelle unter solchalem Druck einschließlich der Potentialminima ähnlich verzerrt wird.

$$(7.32) \quad \frac{\Delta Q_0}{Q_0} = \frac{\Delta a}{a}$$

a ist der nächste Nachbarabstand. ΔQ_0 und Δa hängen natürlich von der relativen Lage der Druckachse zu dem entsprechenden Minimum oder Liganden ab. Das mittlere Amplitudenquadrat der Resonanzschwingung im NaCl:Cu⁺ kann aus der Masse des Cu⁺-Ions und der Frequenz $\omega = 23,5 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Man findet $\sqrt{\langle Q^2(0) \rangle} = 0,15 \text{ Å}$. Da die Federkonstante k Abb. 27 aus ω und m

zu berechnen ist, findet man mit Hilfe von (7.32) und dem Hookeschen Gesetz $Q_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$. Für den angeregten Zustand der D-Bande im KCl:Ag^+ erhält man analog $Q_0 \approx 0,17 \text{ \AA}$.

Schließlich gibt es noch eine Abschätzung von Fußgänger⁽⁷⁾, bei der $Q_0 \approx 0,12 \text{ \AA}$ aus der Oszillatorenstärke der Banden im NaCl:Cu^+ bestimmt wurde.

Die beiden letzten Abschätzungen bestätigen zwar das Off-center, können es aber nicht direkt an den angeregten Zustand. Da schon großen Auslenkungen aber auf jeden Fall die IR-Resonanzschwingung beeinflussen müßten, sehen wir uns auch hier gezwungen, die Off-center Auslenkung in den angeregten Zustand zu verlegen. Tabelle 23 faßt die Ergebnisse unserer Abschätzungen zusammen.

Methode	$Q_0 (\text{NaCl:Cu}^+)$	$Q_0 (\text{KCl:Ag}^+ \text{ D-Bande})$
Halbwertsbreitenänderung im elektrischen Feld	0,8 \AA	-
Unsymmetrie der D-Bande	0,3 \AA	-
Druckverzerrung	0,3 \AA	0,17 \AA
Oszillatorenstärke	0,1 \AA	-

Tabelle 23

Abschätzungen für die Off-center Auslenkung Q_0 im angeregten Zustand

Der große Schwankungsbereich für Q_0 sollte nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Größenordnung für Q_0 im angeregten Zustand im NaCl:Cu^+ etwa 0,3 \AA beträgt. Im KCl:Ag^+ ist die Off-center Auslenkung kleiner und nur für den angeregten Zustand der D-Bande zu beobachten.

7.33 KCl:Cu^+

KCl:Cu^+ ist das Paradebeispiel für ein System mit tiefen Potentialmulden und großen Off-center Auslenkungen Q_0 . Fußgänger⁽⁷⁾ hatte gezeigt, daß die Oszillatorenstärke der UV-Banden temperaturunabhängig ist, d.h. die dynamischen

Auslenkungen $\langle Q^2 \rangle$ können gegen die statischen Terme Q_0^2 in der Oszillatorenstärke (7.5) vernachlässigt werden.

Die Oszillatorenstärke der Banden im KCl:Cu^+ ändert sich nicht, wenn an den Kristall ein elektrisches Feld in $[001]$ -Richtung⁽⁵⁸⁾ angelegt, oder wenn der Kristall in der gleichen Richtung achsial gedrückt wird. Unter achsialem Druck oder im elektrischen Feld in $[011]$ Richtung dagegen findet man starke Oszillatorenstärkenänderungen, jedoch wie bei allen Off-center Systemen keine Aufspaltung der UV-Banden. Wir haben bereits gezeigt, daß bei einer Änderung des Off-center Abstandes Q_0 unter achsialem Druck für alle drei Hauptrichtungen eine Oszillatorenstärkenänderung der Banden auftreten sollte Tabelle 18. Werden die Effekte allerdings durch Umbesetzung zwischen Potentialmulden verursacht, so erwarten wir für die Druckachsenrichtung, für die es nur äquivalente Mulden gibt, keine Oszillatorenstärkenänderungen. Befinden sich die Potentialmulden in der Richtung der dreizähligen Achsen, so gibt es für Druck in $[001]$ -Richtung nur äquivalente Mulden Abb.31; befinden sie sich in Richtung der vierzähligen Achsen, so sind alle 6 Mulden für P $[111]$ äquivalent, Mulden in $[011]$ -Richtung sind für keine Druckachsenrichtung äquivalent. Im KCl:Cu^+ befinden sich die Potentialmulden also in $[111]$ -Richtung und sind so tief, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Cu^+ -Ions außerhalb dieser festen Orte vernachlässigt werden kann. Durch achsialen Druck werden außerdem keine beobachtbaren Lageveränderungen dieser Gleichgewichtspositionen verursacht.

Nach Tabelle 20 und (7.18) erwarten wir eine Temperaturabhängigkeit des Druckeffektes proportional $\frac{1}{T}$. Abb.10 zeigt, daß diese Abhängigkeit für $T > 60^\circ\text{K}$ tatsächlich gemessen wird. Unterhalb von 60°K tritt kein Druckeffekt mehr auf, d.h., daß das Cu^+ -Ion in seiner Mulde eingefroren ist und den Potentialwall zum nächsten Minimum nicht mehr zu überspringen vermag. In der Nähe von 60°K werden die Umbesetzungszeiten τ zwischen den Mulden sehr lang. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Ion thermisch so hoch angeregt ist, daß es den Wall überspringt, ist klein gegenüber der reziproken Schwingungszahl $\frac{1}{\nu}$ (7.26), und wir messen Umbesetzungszeiten τ von vielen Sekunden Abb.11. Unterhalb von 60°K

ist τ groß gegen die Meßzeit, und wir erhalten bei verändertem achsialen Druck keine Änderung des Druckeffektes. Dieses zeigt erneut, daß die Oszillatorenstärkenänderung im $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ ausschließlich durch Umbesetzungen verursacht wird. Aus unseren Messungen der Relaxationszeit τ läßt sich mit (7.26) die Wallhöhe E_0 und die Frequenz ν des Störions in der Mulde berechnen. Wir finden

$$E_0(\text{KCl}:\text{Cu}^+) = 1,6 \pm 0,1 \text{ eV} \pm 1850 \pm 100^\circ \text{K}$$

$$(7.33) \quad \nu \pm 4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Fehlerbreite } 0,4 \leq \nu \leq 40 \text{ cm}^{-1}$$

Die Genauigkeit von ν ist so klein, da von einem winzigen Temperaturbereich, in dem die Relaxationszeiten für uns statisch meßbar sind, auf $T = \infty^\circ \text{K}$ extrapoliert werden mußte. Der Wall E_0 ist natürlich der niedrigste Paß zwischen zwei Mulden und nicht etwa der wahrscheinlich viel höhere Zentralberg in der Gitterzelle.

Unser Wert (7.33) für E_0 stimmt ausgezeichnet mit dem von Sittig⁽⁵⁷⁾ aus elektrischen Feldmessungen ermittelten Wert $E_0 = 1785^\circ \text{K}$ überein. Die Frequenz ν wurde aus dem elektrischen Feldeffekt zu 8 cm^{-1} bestimmt, allerdings ebenfalls mit beträchtlicher Fehlerbreite.

Aus der Wallhöhe E_0 und der Frequenz ν sollte sich der Abstand der Potentialmulden abschätzen lassen. Leider scheitert man dabei völlig. Die Frequenz ν (7.33) ist so klein, daß eine Off-center Auslenkung von mindestens !!! $10 \text{ \AA}$ ($\nu = 40 \text{ cm}^{-1}$) notwendig wäre, um zwischen benachbarten Potentialmulden eine Paßhöhe von $1,6 \text{ eV}$ zu erzeugen. Es wurde dabei allerdings angenommen, daß das Potential einer Off-center Mulde bis zur Paßhöhe harmonisch ist. Smoluchowski⁽⁶⁵⁾ hat durch Überlagerung von Ionenpotentialen eine Off-center Auslenkung von $1,36 \text{ \AA}$ in $[111]$ Richtung für das $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ berechnet. Aus den genannten Gründen ist die dreizählige Achse als Off-center Richtung nicht zu bezweifeln. Weitere Untersuchungen des vom harmonischen Modell abweichenden Potentialverlaufs können vielleicht helfen, das extreme Off-center auch quantitativ verstehen zu lernen.

Um $\Delta(P)$ (7.18) aus unseren Messungen Abb.9 entnehmen zu können, müssen wir die Banden z.B. nach Tabelle 20

zuordnen. Aus dem positiven Vorzeichen der Oszillatorenstärkenänderung der Banden bei 4,4 eV, 4,76 eV und 6,10 eV läßt sich wegen $W_I - W_{II} < 0$ sofort ablesen, daß es sich bei diesen Banden um Übergänge der Art $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ in C_{3v} handelt. Entsprechend ordnet man wegen des negativen Vorzeichens des Effektes die Banden bei 5,30 eV und 6,38 eV dem Übergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ in C_{3v} zu. Kein anderer Übergang ist in C_{3v} elektrisch dipol-erlaubt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Term-aufspaltung durch die Off-center Auslenkung des Cu^{+} -Ions in $[111]$ Rich-tung so groß ist, daß jeder Bande nur ein Übergang zuzuordnen ist. Man möchte nun aber die Banden auf Übergänge in O_h -Sym-metrie zurückführen, um das Off-center System $KCl:Cu^{+}$ mit dem von $NaCl:Cu^{+}$ vergleichen zu können. Leider lassen sich die re-lativen Oszillatorenstärkenänderungen der Banden zum Teil nur höchst ungenau bestimmen, da die Banden sehr stark überlappen Abb.9.

Bandenlage in eV	4,40	4,76	5,30	6,10	6,38
$\Delta f/f \cdot 10^{+2}$ 78°K	$+1,5 \pm 0,7$	$+2,38 \pm 0,1$	$-1,70 \pm 0,1$	$+2,4 \pm 1$	$-2,6 \pm 1$

Tabelle 24

Relative Oszillatorenstärkenänderung der UV-Banden in $KCl:Cu^{+}$ unter achsialem Druck von 100 atm in $[011]$ Richtung

Nach Tabelle 20 würden wir für den Übergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ (5,30 eV und 6,38 eV) einen doppelt so großen Wert von $\Delta f/f$ wie für die übrigen Banden erwarten. Aber gerade bei den Banden bei 4,76 eV und 5,30 eV genügt die Genauigkeit von $\Delta f/f$, um dieser Voraus-sage zu widersprechen. Die relativen Oszillatorenstärkenände-rungen der Banden in $KCl:Cu^{+}$ sind eher alle von vergleichbarer Größe, als daß die negativen Werte von $\Delta f/f$ doppelt so groß wie die positiven wären Tabelle 24. Es gibt noch einen zwei-ten experimentellen Widerspruch zur Aufspaltungshypothese in C_{3v} . Berechnet man die Oszillatorenstärken der Übergänge $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ und $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ in C_{3v} , in die der Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ aufgespal-ten ist (7.16c), so findet man, daß die Oszillatorenstärke des Übergangs $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ doppelt so groß wie die des Übergangs $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ sein sollte.

Dieses stimmt nun aber in keiner Weise mit dem experimentellen Oszillatorenstärkenverhältnis $\frac{f_1}{f_2} = 1,92 \pm 0,05$ der 4,76 eV- u. 5,30 eV-Bande überein, da wir nach Tabelle 25 mit unserer Zuordnung in C_{3v} das Verhältnis 0,5 erwarten müßten.

O_h	$f(O_h)$	C_{3v}	$f(C_{3v})$
$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$\frac{1}{15} a_h$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	$\frac{1}{15} \frac{a_h}{f_2}$
		$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$	$\frac{1}{15} \frac{a_h}{f_1}$

Tabelle 25

Oszillatorenstärke des Übergangs $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ in O_h - und C_{3v} -Symmetrie

Nach Tabelle 19 könnten wir die Zuordnung auch in O_h ausführen und dabei annehmen, daß die Aufspaltung der Terme in Off-center Lage zu vernachlässigen ist. Die Oszillatorenstärken f_1 der verschiedenen Banden stehen in diesem Bild nicht in einer einfachen Beziehung zueinander. Die einzelnen Banden unterscheiden sich dann nur durch das Vorzeichen ihrer Oszillatorenstärkenänderung unter Druck. Die Übergänge $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ können nicht getrennt werden. Wir würden dann etwa der Bande bei 4,76 eV den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$, der bei 5,30 eV den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$, der Bande bei 6,10 eV den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ oder Γ_3^+ und der Bande bei 6,38 eV den Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$ zuordnen.

Banden in	A'	A	E	C	D	F
KCl:Ag ⁺	5,36 eV	5,40 eV	5,65 eV	5,53 eV	5,9 eV	6,5 eV
Übergang	$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$	$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+, \Gamma_5^+$	$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_2^+$	=	$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_5^+$	$\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$
KCl:Cu ⁺	4,04 eV	4,76 eV	5,30 eV	5,76 eV	6,10 eV	6,38 eV
Übergang (O_h)	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1(\Gamma_1)$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2(\Gamma_1)$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$	=	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5(\Gamma_5)$	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$

Tabelle 26

Mögliche Zuordnung der Banden in KCl:Cu⁺. Das Bandensystem von KCl:Ag⁺ ist zum Vergleich angegeben

Man beachte die auffallenden Vertauschungen bei der Zuordnung der A- und B-Bande sowie der der D- und F-Bande im KCl:Cu^+ gegenüber dem KCl:Ag^+ .

Sittig⁽⁵⁷⁾ vermutet, daß die experimentellen Widersprüche zur Aufspaltungshypothese durch den Zusammenbruch der Störungsrechnung bei großen Off-center Auslenkungen verursacht werden. Dieses würde z.B. bedeuten, daß die Radialanteile der Wellenfunktionen nach der Aufspaltung in C_{3v} wesentlich verschieden voneinander sind und damit für die von uns vertretene kovalente Bindung bei Off-center Systemen sprechen. Um Abweichungen vom erwarteten Verhalten der Störionen physikalisch zu deuten, ist es daher notwendig, erst dieses Normalverhalten vorauszuberechnen. Unsere Untersuchungen sind in diesem Sinne zu verstehen.

Da die relative Oszillatorenstärkenänderung der Hauptbande im KCl:Cu^+ im O_h und im C_{3v} Modell $-\frac{1}{2}(W_I - W_{II}) = \frac{\Delta}{4kT}$ beträgt (7.18), berechnet man aus der Steigung der Meßkurve Abb.10

$$(7.34) \quad \Delta(100 \text{ atm}) = 2.29 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \approx 26.5^\circ \text{K}$$

Unsere Bedingung $\frac{\Delta}{2} \ll kT$ mit $T > 60^\circ \text{K}$ wird damit nachträglich gerechtfertigt. Eine so große Energiedifferenz zwischen zwei nicht äquivalenten Potentialmulden würde bei etwas kleinerer Wallhöhe E_0 eine völlige Umbesetzung zwischen den Muldensystemen durch achsialen Druck ermöglichen. Die UV-Banden in einem solchen System wären dann vollständig polarisiert und ihr Polarisationsgrad wäre durch den Druck einstellbar. Uihlein⁽⁶⁾ hat in RbBr:Ag^+ bei 23°K die Banden durch achsialen Druck zu 25 % polarisieren können. Kalorimetrische Messungen von Lütj⁽⁶⁷⁾ lassen ein Einfrieren des Ag^+ -Ions in den Potentialmulden zwischen 2°K und 23°K erwarten. Wir hätten mit dem RbBr:Ag^+ damit ein System, das auch von der praktischen Anwendung her interessante Aussichten bietet.

Im KCl:Cu^+ ist es dem Cu^+ -Ion z.B. nicht möglich, den Potentialwall im angeregten Zustand zu überspringen. Unmittelbar nach der Anregung befindet sich das Störion nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung und könnte dann theoretisch den Paß zur nächsten Mulde überqueren, um in ihr zu relaxieren. Dieses ist jedoch nicht der Fall, da eine Um-

besetzung durch Einstrahlen in die UV-Banden unterhalb 60°K nicht aufgefunden wurde. Wir schließen daraus, daß der Potentialwall zwischen den Mulden für das Störion im angeregten Zustand höher als 1850°K ist und glauben damit die Bestätigung für eine kovalente Bindung im angeregten Zustand bei d^{10} s Systemen gefunden zu haben.

Da die Abhängigkeit der Funktion $\Delta(P)$ vom Druck P unbekannt ist, kann der Off-center Abstand Q_0 nicht aus (7.34) berechnet werden. Um $\Delta(P)$ zu bestimmen, müssen sorgfältige Potentialberechnungen, wie sie z.B. von Quigley⁽⁶⁹⁾ am KCl:Li^+ durchgeführt wurden, für verschiedene Gitterverzerrungen $\delta Q_{\alpha i}$ ausgeführt werden. Wir hoffen, daß zukünftige theoretische Untersuchungen die Widersprüche aufklären und das interessante Gebiet der Off-center Systeme weiter erschließen werden.

7.4 KCl:Ag^+ als Beispiel für das Molekülbild eines Störions im Ionenkristall

Wir haben immer wieder auf eindeutige Hinweise für kovalente Bindungen der Störzentren an die nächsten Nachbarn hingewiesen und werden uns im folgenden ausführlicher mit der Ligandenfeldtheorie befassen. Die Molekültheorie erklärt z.B. die bisher unverstandenen Temperaturverschiebungen und bestätigt unsere Zuordnung der UV-Banden in Ag^+ dotierten Alkalihalogeniden Abb.33 und soll daher am Beispiel des Systems KCl:Ag^+ ausführlich dargelegt werden.

Während die Kristallfeldtheorie das Verhalten elektronischer und vibronischer Wellenfunktionen, z.B. eines Metallions im elektromagnetischen Feld des umliegenden Kristalls untersucht, berücksichtigt die Ligandenfeldtheorie zusätzlich eine Vermischung der Elektronenwellenfunktionen ψ_M des Metalls mit den Elektronenwellenfunktionen ψ_L der nächsten Kristallbausteine (Liganden). Eine solche Vermischung nennt man kovalente Bindung; man spricht von einer Molekül- oder Komplexbildung zwischen dem Metallion und den Liganden. Die Wellenfunktionen ψ des Moleküls (Molekülorbitale, MO) sind Linearkombinationen der Wellenfunktionen der am Molekül beteiligten Bausteine

$$(7.35) \quad \psi = N \left\{ \psi_M + \sum_L b_L \psi_L \right\}$$

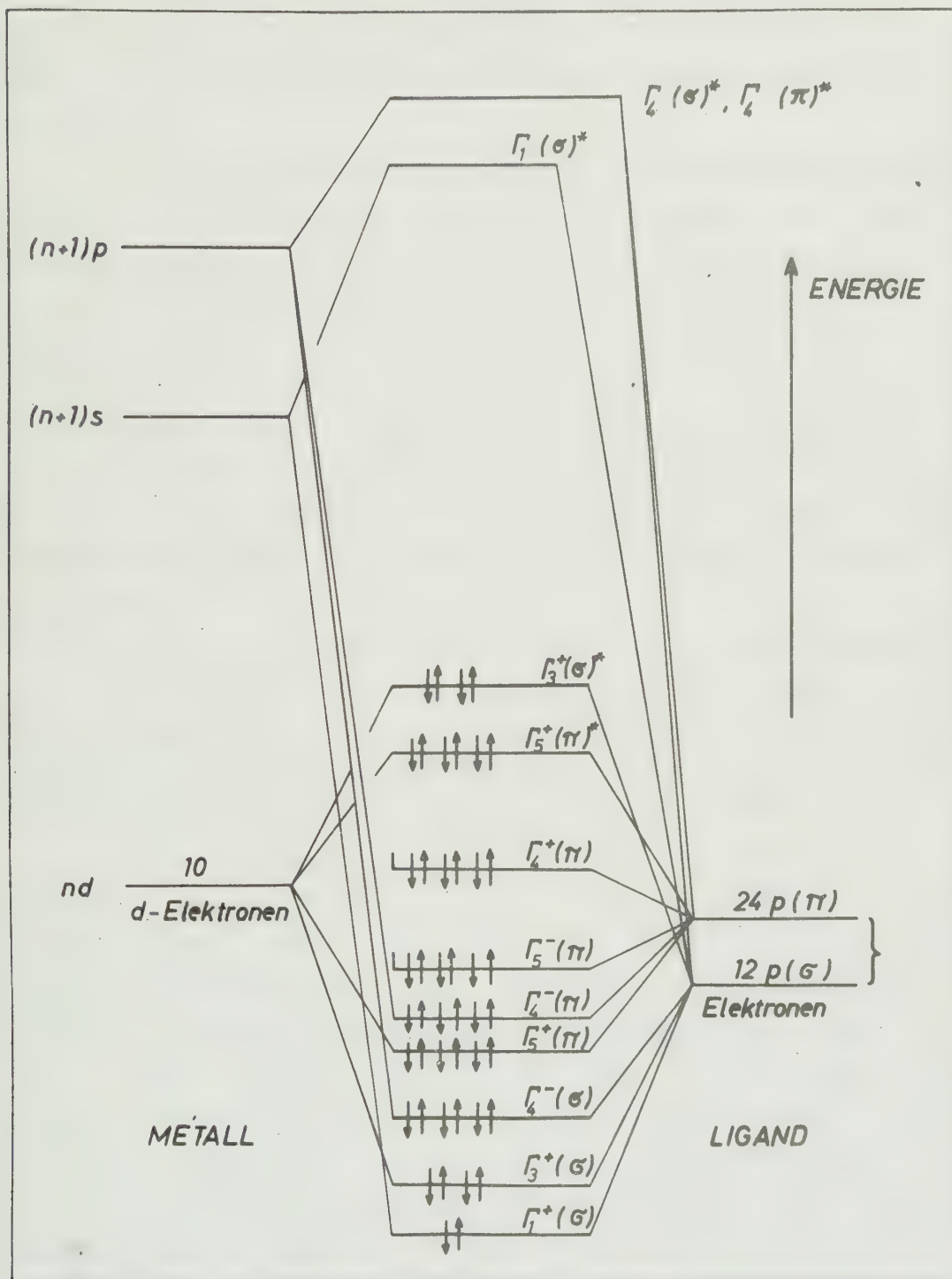


Abb.39. Molekülterme eines $(\text{Ag}^+\text{Cl}_6)^{5-}$ Komplexes.

N ist eine Normierungskonstante; die Summe läuft über die Liganden.

Setzt man in (7.35) die Kovalenzfaktoren b_L gleich Null, so erhält man die Wellenfunktionen der Kristallfeldtheorie. Diese ist also als Spezialfall in der Ligandenfeldtheorie enthalten.

Ein Termschema Abb.39 für oktaedrische Moleküle mit dem Metallion im Zentrum wurde von Ballhausen und Gray⁽⁷⁴⁾ angegeben. Hierbei wird eine starke Wechselwirkung von Metall- und Ligandenwellenfunktionen nur dann angenommen, wenn sich beide nach der gleichen irreversiblen Darstellung Γ_i der Punktgruppe O_h transformieren. Ein Metall- und ein Ligandenorbital von gleichem Transformationsverhalten spalten jeweils in einen energetisch tiefer liegenden bindenden (ungesterten) und einen hoch liegenden antibindenden (gesterten) Zustand auf. Nichtbindende Zustände zeigen keinen Überlapp zwischen Metall und Ligand.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Elektronenkonfiguration des Moleküls werden die MO-Terme von unten her mit Elektronen aufgefüllt. Dabei ist das Pauli-Prinzip sowie zur Bestimmung des Grundzustands die Ausrichtung des Elektronenspins nach der Hundschen Regel zu berücksichtigen⁽⁶³⁾.

Die Einordnung der UV-Banden silberdotierter Alkalihalogenide in das MO-Schema Abb.39 wurde bereits mehrfach vorgeschlagen⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁸⁾. Wir werden am Beispiel dieser Substitutionsdefekte die Methode der Bandenzuordnung darlegen sowie einige interessante Folgerungen aus dieser Zuordnung ziehen.

Das Ag^+ -Ion besitzt eine mit 10 Elektronen voll aufgefüllte 4d Schale. Wird es anstelle eines K^+ -Ions in das KCl-Gitter eingebaut, so ist es von sechs Cl^- -Ionen mit aufgefüllten 3p Schalen, die an den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders sitzen, umgeben. Um eine Bindung zwischen dem Ag^+ -Ion und den Cl^- -Liganden zu bewerkstelligen, stehen die Elektronen der äußeren Schalen - 10 Elektronen am Metall und 6×6 Elektronen am Cl^- - insgesamt 46 Elektronen zur Verfügung; die Molekülterme können daher bis einschließlich des Terms $\Gamma_3^+(g)^*$ voll aufgefüllt werden Abb.39. Die Elektronenwellenfunktion des nicht angeregten $(AgCl_6)^{5-}$ -Komplexes transformiert sich daher wie die Einheit in der Punktgruppe O_h ; der Gesamtspin des Moleküls beträgt $S = 0$, der Grundzustand (7.36) des Komplexes ist also ein Singulettterm.

$$(7.36) \quad \Gamma_1^+(\sigma)^2 \Gamma_3^+(\sigma)^4 \Gamma_4^-(\sigma)^6 \Gamma_5^+(\pi)^6 \Gamma_4^-(\pi)^6 \Gamma_5^-(\pi)^6 \Gamma_4^+(\pi)^6 \Gamma_5^+(\pi)^{*6} \Gamma_3^+(\sigma)^{*4} \leq \Gamma_1^+$$

Hebt man ein Elektron aus einem besetzten Term in einen unbesetzten etwa ein $\Gamma_5^+(\pi)^*$ Elektron in den Term $\Gamma_1^+(\sigma)^*$

$$(7.37) \quad \Gamma_1^+(\sigma)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^{*6} \Gamma_3^+(\sigma)^{*4} \rightarrow \Gamma_1^+(\sigma)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^{*5} \Gamma_3^+(\sigma)^{*4} \Gamma_1^+(\sigma)^*$$

so wird das Transformationsverhalten der Wellenfunktion dieses angeregten Zustands durch das Produkt der Wellenfunktion eines Elektrons im Zustand $\Gamma_1^+(\sigma)^*$ und eines Lochs im Zustand $\Gamma_5^+(\pi)^*$ beschrieben; alle übrigen Terme sind nach wie vor voll besetzt und transformieren sich wie die Einheit. Berücksichtigt man die Äquivalenz von Loch und Elektron sowie die Tatsache, daß sich ihre Spins zu $S = 0$ oder $S = 1$ ergänzen können, so findet man das folgende Transformationsverhalten für die Wellenfunktion des angeregten Zustands (7.37)

$$\text{Bahnanteil : } \Gamma_5^+ \times \Gamma_1^+ = \Gamma_5^+$$

$$\text{Spin } 0 = \Gamma_1^+$$

$$\text{Spin } 1 = \Gamma_4^+$$

$$\text{Singulettterm : } \Gamma_5^+ \times \Gamma_1^+ = {}^1\Gamma_5^+$$

$$\text{Tripletterme : } \Gamma_5^+ \times \Gamma_4^+ = {}^3\Gamma_2^+ + {}^3\Gamma_3^+ + {}^3\Gamma_4^+ + {}^3\Gamma_5^+$$

Der hier untersuchte angeregte Zustand (7.37) besteht also aus einem Singulett- und vier Triplettermen. In gleicher Weise findet man das Transformationsverhalten anderer angeregter Zustände des Komplexes $(\text{AgCl}_6)^{5-}$ Tabelle 27.

Für elektrische Dipolübergänge vom Grundzustand zu einem der angeregten Zustände des Komplexes sind die gleichen Auswahlregeln wie im Atom gültig. Sämtliche Übergänge aus dem Grundzustand in die angeregten Zustände der Tabelle 27 sind also paritätsverboten, die Singulett $\rightarrow$ Triplet-Übergänge sind multiplizitätsverboten und alle Übergänge außer dem Übergang $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ sind zudem symmetrieverboten.

Die multiplizitätsverbotenen elektrischen Dipolübergänge werden durch die Spin-Bahn-Kopplung (Mischung von Singulett- und Triplettermen), paritäts- und symmetrieverbotene Übergänge durch Gitterschwingung (Zerstörung der O_h -Symmetrie

des Komplexes) erlaubt gemacht. In jedem Fall werden jedoch die Singulett $\rightarrow$ Singulett-Übergänge größere Oszillatorenstärken besitzen usw.

	Elektronenkonfiguration des Komplexes $(\text{AgCl}_6)^{5-}$	Transformations- verhalten
Grund- zustand	$\Gamma_1^+(\sigma)^2 \Gamma_3^+(\sigma)^4 \Gamma_4^-(\sigma)^6 \Gamma_5^+(\pi)^6 \Gamma_4^-(\pi)^6 \times$ $\times \Gamma_5^-(\pi)^6 \Gamma_4^+(\pi)^6 \Gamma_5^+(\pi)^* \Gamma_3^+(\sigma)^* 4$	$^1 \Gamma_1^+$
Angeregte Zustände	$\Gamma_1^+(\sigma)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^* \Gamma_3^+(\sigma)^* \xrightarrow{1} \Gamma_1^+(\sigma)^*$	$^1 \Gamma_3^{++}$ $+ 3 \Gamma_4^+ + 3 \Gamma_5^+$
	$\Gamma_1^+(\sigma)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^* \Gamma_3^+(\sigma)^* \xrightarrow{2} \Gamma_1^+(\sigma)^*$	$^1 \Gamma_5^{++}$ $+ 3 \Gamma_2^+ + 3 \Gamma_3^+ + 3 \Gamma_4^+ + 3 \Gamma_5^+$
	$\Gamma_1^+(\sigma)^2 \dots \Gamma_4^+(\pi)^* \Gamma_5^+(\pi)^* \Gamma_3^+(\sigma)^* \xrightarrow{3} \Gamma_1^+(\sigma)^*$	$^1 \Gamma_4^{++}$ $3 \Gamma_1^+ + 3 \Gamma_3^+ + 3 \Gamma_4^+ + 3 \Gamma_5^+$

Tabelle 27

Molekülterme gerader Parität für den oktaedrischen Komplex $(\text{AgCl}_6)^{5-}$. Der Pfeil gibt den Elektronenübergang vom Grund- zum angeregten Zustand an

Das Transformationsverhalten der angeregten Zustände des Komplexes $(\text{AgCl}_6)^{5-}$ wurde bereits in Kapitel 7.31 sowie in Tabelle 26 angegeben. Obwohl die Multiplizität eines Zustandes mit achsialem Druck prinzipiell aufgeklärt werden kann (Kapitel 5.22), ist die Aufspaltung der Energieniveaus im KCl:Ag^+ unter achsialem Druck so klein, daß keine Aussagen gemacht werden konnten. Wir ordnen daher die Hauptbanden B, D und F Abb.33 den multiplizitätserlaubten Übergängen $^1 \Gamma_1^+ \rightarrow ^1 \Gamma_3^+$, $^1 \Gamma_1^+ \rightarrow ^1 \Gamma_5^+$ und $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_4^+$ zu. Das Leuchtelektron wird für die B-Bände aus dem $\Gamma_3^+(\sigma)^*$ -Niveau, für die D-Bande aus dem $\Gamma_5^+(\pi)^*$ -Niveau und für die F-Bande aus dem nichtbindenden $\Gamma_4^+(\pi)$ -Niveau in das antibindende $\Gamma_1^+(\sigma)^*$ -Niveau gehoben Abb.40. Die energetische Reihenfolge der Banden entspricht dem Termschema Abb.39 d.h. der antibindende Term $\Gamma_5^+(\pi)^*$ liegt z.B. energetisch unter dem antibindenden Term $\Gamma_3^+(\sigma)^*$. Diese Aufspaltung - ein Maß für die Stärke des Kristallfeldes -

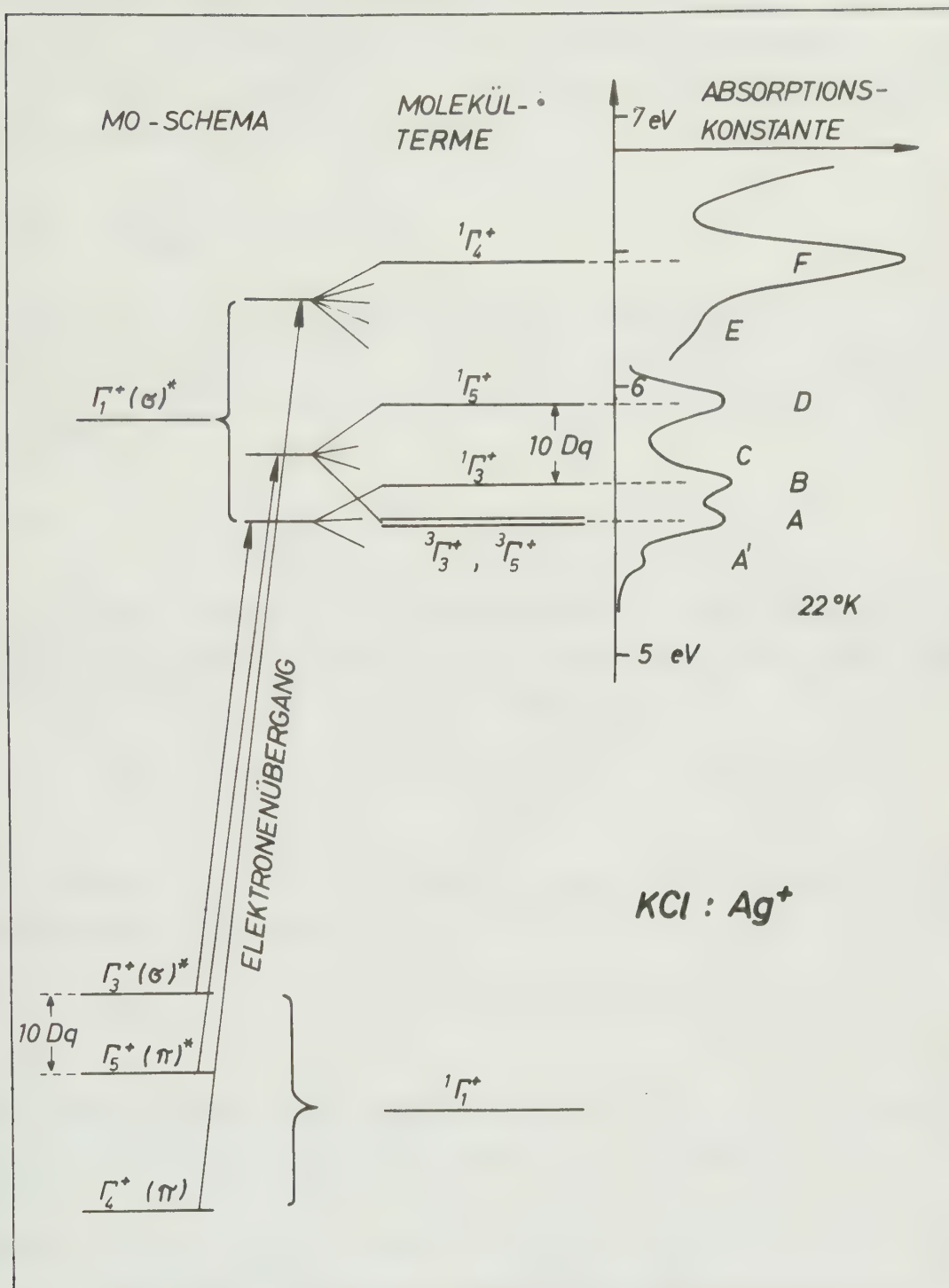


Abb.40. Molekülerterme und Zuordnung der elektrischen Dipolübergänge in $\text{KCl}:\text{Ag}^+$

wird von der Kristallfeldtheorie für oktaedrische Komplexe vorausgesagt und Kristallfeldaufspaltung $10 Dq$ ($\Delta = 10Dq$) genannt⁽⁶³⁾. Wir identifizieren im $KCl:Ag^+$ $10Dq$ nach Abb.40 mit dem Abstand zwischen der D- und der B-Bande. Mit zunehmendem Kristallfeld wird der $\Gamma_5^+(\pi)^*$ -Term abgesenkt, der $\Gamma_3^+(\sigma)^*$ -Term angehoben⁽⁷⁰⁾; man erhält für die Energie E der Konfiguration $\Gamma_5^+(\pi)^* n_1 \Gamma_3^+(\sigma)^* n_2$

$$(7.38) \quad \frac{dE}{dDq} = 6n_2 - 4n_1$$

$n_1(n_2)$ ist die Zahl der Elektronen im Zustand $\Gamma_5^+(\Gamma_3^+)$. Die Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ hängt empfindlich vom Abstand R vom Metallion zum Ligand und von Änderungen des Bindungszustands ab⁽⁷¹⁾

$$(7.39) \quad 10Dq = \frac{c}{R^n} \quad n \approx 5,6$$

c ist eine Proportionalitätskonstante. R hängt über die lokale thermische Expansionskonstante α sowie über die Amplitude Δr_ω der Molekülschwingung von der Temperatur ab

$$(7.40) \quad R(T) = R(0) \left\{ 1 + \frac{\Delta r_\alpha + \Delta r_\omega}{R(0)} \right\} \quad \text{mit} \quad \frac{\Delta r_\alpha}{R(0)} = \alpha T$$

Für kleine α erhält man durch Einsetzen von (7.40) in (7.39) nach thermischer Mittelung

$$(7.41) \quad 10Dq \approx \frac{c}{R^n(0)} \left\{ 1 - n\alpha T + \frac{n(n+1)}{2} (\alpha^2 T^2 + \frac{\langle \Delta r_\omega^2 \rangle}{R^2(0)}) \right\}$$

Die Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ ist daher für temperaturunabhängige α eine lineare Funktion der Temperatur

$$(7.42) \quad 10Dq \approx \frac{c}{R^n(0)} \left\{ 1 - n\alpha T + \underbrace{\frac{n(n+1)}{2 R^2(0)} \cdot \frac{k}{2m\omega^2} T}_{\delta} \right\} \quad \text{mit} \quad \langle \Delta r_\omega^2 \rangle = \frac{kT}{2\omega^2 m}$$

Der von Gitterschwingungen abhängige Term δ beträgt, wie Abschätzungen zeigen ($m = m_{Cl}$, $\omega = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ aus der Halbwertsbreite der F-Bande in $KCl:Ag^+$ bestimmt), etwa nur 1/10 des Wertes von $n\alpha$ (Abb.41). δ wirkt der thermischen

Expansion des Komplexes entgegen und wird im folgenden vernachlässigt.

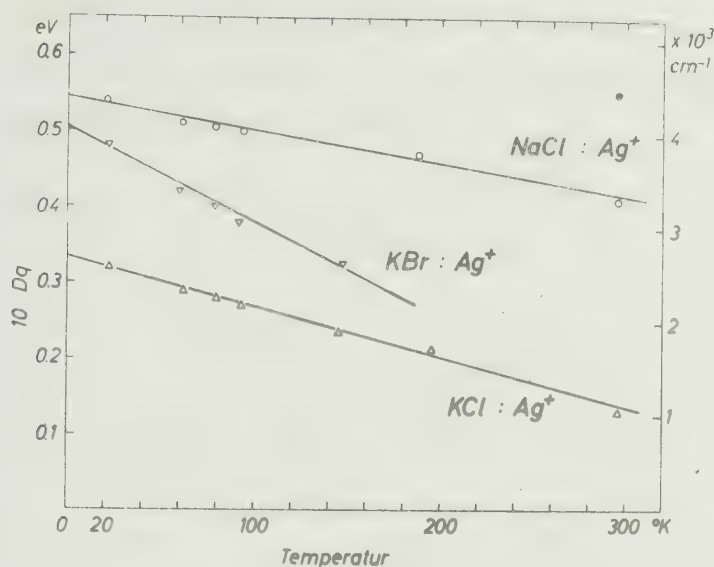


Abb.41. Energieabstand der B- und D- Bande in Ag^+ dotierten Alkali-halogeniden

Abb.41 zeigt die Abhängigkeit von $10Dq$ mit der Temperatur in NaCl:Ag^+ , KCl:Ag^+ und KBr:Ag^+ nach Messungen von Fußgänger⁽⁷⁾, in Tabelle 28 sind die charakteristischen Daten der angepaßten Geraden zusammengestellt. Da α positiv ist, expandiert der Komplex mit der Temperatur ($10Dq$ nimmt ab).

	$10Dq(T=0^\circ\text{K})$	α
NaCl:Ag^+	0,54 eV	$1,56 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$
KCl :Ag^+	0,33 eV	$3,82 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$
KBr :Ag^+	0,50 eV	$4,94 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$

Tabelle 28
 $10Dq$ Werte bei $T = 0^\circ\text{K}$
und thermische Expansion α
für $n = 5$ nach Abb.41

Die lineare Temperaturabhängigkeit von $10Dq$ bis zu 21°K zeigt, daß die Expansionskonstante α für $T > 21^\circ\text{K}$ temperaturunabhängig ist. Nach dem Gesetz von Grüneisen ist die lineare thermische Expansion α proportional der spezifischen Wärme c_v ⁽⁷²⁾

$$(7.43) \quad \alpha = \frac{\gamma \beta c_v}{3V}$$

β ist die Kompressibilität, V das Volumen der Probe. Die Grüneisen-Konstante γ ist ein Maß für die Anharmonizität oder Volumenabhängigkeit der Gitterfrequenzen ν , die zur spezifischen Wärme beitragen.

$$(7.44) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu} = \gamma \frac{\Delta V}{V}$$

Für die spezifische Wärme C eines Moleküls verwenden wir wegen der wenigen diskreten Eigenfrequenzen ν_i ein Einsteinoszillatorenmodell.

$$(7.45) \quad C = \sum_{i=1}^n \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2}$$

Summiert wird über alle Frequenzen und Polarisationsrichtungen. Wir vereinfachen (7.45) durch Annahme einer effektiven Frequenz ν_{eff} und summieren über die $7 \cdot 3 - 6 = 15$ Normalkoordinaten des $(\text{AgCl}_6)^{5-}$ Komplexes

$$(7.46) \quad C \approx 15 \left(\frac{h\nu_{\text{eff}}}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_{\text{eff}}}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_{\text{eff}}}{kT}} - 1 \right)^2} \approx 15k \quad \text{für } kT > h\nu_{\text{eff}}$$

Da C für $kT > 0,55 h\nu_{\text{eff}}$ praktisch temperatur^mabhängig ist, muß $h\nu_{\text{eff}} = h\omega_{\text{eff}}$ für die Zentren der Abb.41 kleiner oder gleich $\approx 40^\circ \text{K} \cdot k$ sein, was einer Kreisfrequenz von $\omega = 0,75 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$ entspricht. Diese Frequenz ist in guter Übereinstimmung mit den IR-Resonanzfrequenzen $\bar{\omega}_{\text{res}}$ des Ag^+ Defektzentrums
 $(\bar{\omega}_{\text{res}}(\text{NaCl}:\text{Ag}^+) = 0,97 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \bar{\omega}_{\text{res}}(\text{KCl}:\text{Ag}^+) = 0,73 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\bar{\omega}_{\text{res}}(\text{KBr}:\text{Ag}^+) = 0,63 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1})$ (52) und läßt vermuten, daß die thermische Expansion des Komplexes hauptsächlich von der Anharmonizität der ungeraden IR-aktiven Eigenschwingung verursacht wird.

Gleichung (7.43) gestattet es nun außerdem α abzuschätzen. Mit Hilfe der Definitionsgleichung für die Kompressibilität β läßt sich (7.44) umformen

$$(7.47) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu} = \gamma \beta \Delta P$$

ΔP ist der hydrostatische Druck der zu einer Frequenzverstimmung $\Delta\nu$ führt. $\frac{\Delta\nu}{\nu} / \Delta P$ ist für die hier untersuchten Substanzen unbekannt. Aus der Aufspaltung der IR-Resonanzschwingung von $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ unter achsialem Druck in $[100]$ -Richtung läßt sich $\frac{\Delta\nu}{\nu} / \Delta P$ zu $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ berechnen. Dabei ist berücksichtigt, daß nur $1/3$ des angelegten achsialen Druckes auf die hydrostatische Komponente entfällt. Da die Aufspaltung für die nichtsymme-

trischen Druckkomponenten in KCl:Ag^+ und NaCl:Cu^+ von vergleichbarer Größe ist Tabelle 21 und 22, werden wir die hydrostatische Druckaufspaltung der Resonanzfrequenz vom NaCl:Cu^+ für KCl:Ag^+ übernehmen.

Setzt man diesen Wert in (7.47) und den Hochtemperaturwert (7.46) von C in (7.43) ein, und nimmt man für das Volumen $V = 7 R^3$ mit $R = r_{\text{Ag}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 1,13 + 1,81 \text{ \AA} = 2,94 \text{ \AA}$ an, so erhält man für den linearen thermischen Expansionskoeffizienten α den Wert

$$\alpha_{\text{Druck}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von $10Dq$ (Tabelle 28) folgt der Wert $\alpha = 3,82 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ für $n = 5$ oder $\alpha = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ für $n = 6$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit α_{Druck} .

Wir wenden uns nun der Zuordnung der intensiven langwelligen A-Bande zu. Sie besteht aus den beiden Übergängen $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_3^+, \Gamma_5^+$, deren Oszillatorenstärkenverhältnis $f_3/f_5 = 2,7$ beträgt Tabelle 21. Die gleichartige Temperaturverschiebung von A- und D-Bande ermöglicht es uns die Banden dem gleichen Übergang

$$\Gamma_1^+(\epsilon)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^6 \Gamma_3^+(\theta)^4 \rightarrow \Gamma_1^+(\epsilon)^2 \dots \Gamma_5^+(\pi)^5 \Gamma_3^+(\theta)^4 \Gamma_1^+(\epsilon)^*$$

Tabelle 27 zuzuordnen. Da die Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} Terme von gleichem Transformationsverhalten aber verschiedenem Spin mischt, sind von den multiplizitätsverbotenen Übergängen solche bevorzugt, die im angeregten Zustand das Transformationsverhalten des Singulettzustands haben. Bei kleiner Spin-Bahn-Kopplung beträgt die Beimischung von Singulettermen $^1\psi_{\alpha_j}$ zum Tripletterm $^3\psi_{\alpha_j}$

$$(7.48) \quad ^3\psi_{\alpha_j}^{(1)} = ^3\psi_{\alpha_j} + \frac{\langle ^3\psi_{\alpha_j} | H_{SO} | ^1\psi_{\alpha_j} \rangle}{^1E_{\alpha} - ^3E_{\alpha}} ^1\psi_{\alpha_j} = ^3\psi_{\alpha_j} + \frac{a}{^1E_{\alpha} - ^3E_{\alpha}} ^1\psi_{\alpha_j}$$

Die Oszillatorenstärke f_{OS} (f_{OT}) des multiplizitätserlaubten (verbotenen) Übergangs beträgt (5.8)

$$(7.49) \quad f_{OS} = A \bar{\epsilon}_{OS} |\langle ^1\psi_0 | \vec{r} | ^1\psi_{\alpha_j} \rangle|^2$$

$$f_{OT} = A \bar{\epsilon}_{OT} |\langle ^1\psi_0 | \vec{r} | ^3\psi_{\alpha_j}^{(1)} \rangle|^2$$

Dabei sind $\bar{\epsilon}_{OS}$ und $\bar{\epsilon}_{OT}$ die Energien des jeweiligen Übergangs und $\vec{r}$ ist der elektrische Dipoloperator. Durch Einsetzen von (7.48) in (7.49) folgt

$$(7.50) \quad \frac{f_{or}}{f_{os}} = \frac{\overline{\epsilon_{or}}}{\overline{\epsilon_{os}}} \frac{a^2}{({}^1E_\alpha - {}^3E_\alpha)^2}$$

a^2 hat für das freie Ion den Wert $\frac{3}{2}(\lambda \xi)^2$ (23).

Die Oszillatorenstärke des multiplizitätsverbotenen Übergangs ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstands zum erlaubten Übergang. Der höhere Beitrag des Übergangs ${}^1\Pi_1^+ \rightarrow {}^3\Pi_3^+$ zur A-Bande erklärt sich daher als Folge des kleinen Abstandes zwischen A- und B-Bande; berechnet man allerdings das Oszillatorenstärkenverhältnis f_3/f_5 aus den Bandenmaxima, so erhält man für KCl:Ag⁺ $f_3/f_5 = 13$ bei 22°K und $f_3/f_5 = 5,7$ bei 93°K. Diese zu hohen Werte sprechen für einen unterschiedlichen Wechselwirkungskoeffizienten α für die beiden Übergänge ${}^1\Pi_1^+ \rightarrow {}^3\Pi_3^+$ und ${}^1\Pi_1^+ \rightarrow {}^3\Pi_5^+$. Setzt man für a^2 die Werte $\lambda = 1$ und $\xi = 0,227$ eV des freien Ions ein, so erhält man für KCl:Ag⁺ mit (7.50) das Oszillatorenstärkenverhältnis von D- bzw. B-Bande zum gleichartig transformierenden Anteil der A-Bande Tabelle 29.

	berechnet	gemessen
$f_A({}^1\Pi_1^+ \rightarrow {}^3\Pi_3^+) / f_B$	1,7	0,7
$f_A({}^1\Pi_1^+ \rightarrow {}^3\Pi_5^+) / f_D$	0,3	0,3

Tabelle 29
Oszillatorenstärkenverhältnis in KCl:Ag⁺ bei 93°K, berechnet aus den Energielagen der Bandenmaxima

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten Tabelle 29 ist im Vergleich zu anderen Störionen (Tl⁺, In⁺)⁽³⁰⁾ erstaunlich gut. Die mit der Intensität von B- und D-Bande vergleichbare Intensität der multiplizitätsverbotenen A-Bande ist also tatsächlich zu erwarten.

Mit unserer Zuordnung der A-Bande gewinnen wir ein zusätzliches Argument für die Expansion der Gitterzelle mit steigender Temperatur bei den hier untersuchten Substanzen und damit eine Sicherung des 10Dq Wertes. Der Verschiebung der A-Bande mit steigender Temperatur zu niedrigeren Energien hin Abb.33 steht nämlich eine Verschiebung mit stei-

gendem hydrostatischem Druck zu höheren Energien hin gegenüber⁽⁷⁴⁾. Die Verstärkung des Kristallfeldes durch den hydrostatischen Druck bewirkt das gleiche wie eine Temperaturerniedrigung, d.h. die Gitterzelle um das Störion dehnt sich mit steigender Temperatur wirklich aus.

Multiplizitätsverbotene Übergänge, deren angeregter Zustand die Symmetrie ${}^3\Gamma_4^+$, ${}^3\Gamma_4^+$ oder ${}^3\Gamma_2^+$ besitzt, können nur durch die Kopplung über Phononen mit den Termen ${}^1\Gamma_3^+$ und ${}^1\Gamma_5^+$, ${}^1\Gamma_4^+$ erlaubt gemacht werden. Ihre Intensität dürfte daher wesentlich kleiner als die der bisher besprochenen Banden sein, allerdings quadratisch von der Temperatur abhängen. Die bisherigen theoretischen Überlegungen zur Bestimmung des Transformationsverhaltens eines Übergangs^(54,56) berücksichtigen dies besondere Verhalten nicht; es wurde stets nur die Wechselwirkung von Termen gerader mit solchen ungerader Parität untersucht. Wir erwarten daher, daß das übliche Auswertverfahren von Druck- und Stark-Effektmessungen für die kleinen Banden in der Nähe der B- bzw. D-Bande stets die Symmetrie Γ_3^+ bzw. Γ_5^+ des angeregten Zustandes ergibt. Dies wird durch die wenigen bekannten Zuordnungen (die A'-Bande in KCl:Ag^+ und in KCl:Cu^+ entspricht dem Übergang $\Gamma_4^+ \rightarrow \Gamma_3^+$ Tabelle 26) bestätigt.

Unser Molekülbild erklärt zwanglos einige augenfällige Temperatur- und Druckeffekte an den UV-Banden im KCl:Ag^+ , die durch das Kristallfeldbild nicht vorausgesagt worden sind. Stärkere Kovalenzbindungen ungerader Parität begünstigen immer die Tendenz zur Off-center Bildung und das MO-Bild ist daher in gleicher Weise bei Off-center Systemen anzuwenden. Wir haben bereits einige Vorschläge zur Deutung der $[01\bar{1}]$ -Auslenkung des Ag^+ Ions im RbBr gemacht und weisen auf eine sorgfältige Untersuchung dieser Probleme bei Uihlein⁽⁶⁾ hin. Weitergehende Untersuchungen müssen sich auf numerische Berechnungen der Wellenfunktionen und Überlappintegrale stützen und stoßen damit auf die eingangs erwähnten Schwierigkeiten.



8. Ausblick

Die Physik der Störzentren in Ionenkristallen ist in ein Stadium eingetreten, das die technische Anwendung dieser Defekte in Aussicht stellt. Versuche mit Farbzentren als räumliche Speicher für Interferenzfelder in der Holographie sind bereits erfolgreich⁽⁶⁶⁾ und wir sind überzeugt, daß sich die Effekte an Off-center und Jahn-Teller verzerrten Systemen durch äußere elektrische und elastische Felder als optische Schalter oder abstimmbare Polarisatoren verwenden lassen. Besonders interessant erscheint uns die Untersuchung von hochdotierten Kristallen in denen die lokalen Verzerrungen der einzelnen Störionen in Wechselwirkung treten können und somit eine makroskopische Kristallverzerrung, die durch äußere Felder zu beeinflussen ist, im Bereich des Möglichen liegt.

Die theoretischen Erfahrungen an Störzentren lassen die scharfe Grenze zwischen Kristallfeldnäherung, Ligandenfeldtheorie und der Bandtheorie des reinen Kristalls immer mehr verschwimmen. Konzeptionen wie z.B. die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplung von äußeren Feldern können auch zum besseren Verständnis der reinen Kristalle beitragen. Wir glauben daher, daß die Störzentren im Ionenkristall nicht nur in der Technik der Zukunft, sondern auch in der Theorie der Festkörper einen festen Platz einnehmen werden.

9. Zusammenfassung

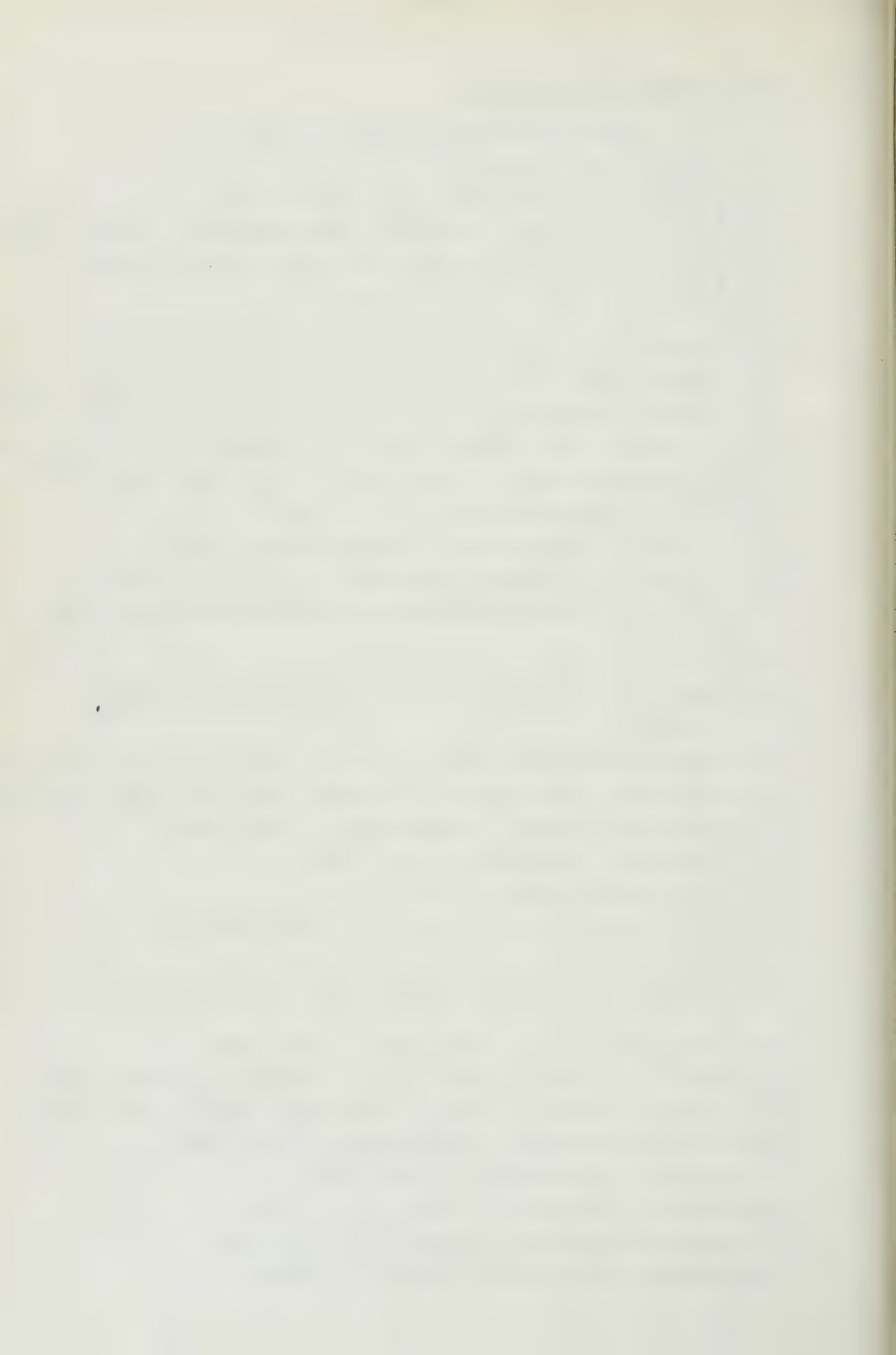
Die UV-Absorptionsbanden der Störionen Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ und In^+ in Alkalihalogenidkristallen werden zur Ermittlung der lokalen Gitterverzerrungen am Defekt benutzt. Von außen an die Meßproben gelegter achsialer Druck ermöglicht es, die Abhängigkeit der Absorptionsbanden vom Verzerrungsfeld im Kristall zu untersuchen. Statische Deformationen der Kristallsymmetrie am Störzentrum sind eng an die spezielle Elektronenstruktur des Störions gekoppelt. Cu^+ und Ag^+ -Defekte neigen zur Off-center Bildung; die Kopplung an Verzerrungen gerader Parität ist gering, so daß kein Jahn-Tellereffekt beobachtet wird. Tl^+ und In^+ Ionen bewirken im relaxierten angeregten Zustand starke Jahn-Tellerverzerrungen ihrer näheren Umgebung, deren genaue Struktur von uns bestimmt wird. Anharmonische Kopplungsterme in der Elektron-Gitterwechselwirkung zwischen Verzerrungen gerader und ungerader Parität können für die Störionen Cu^+ und Ag^+ nicht vernachlässigt werden. Bei Tl^+ und In^+ dotierten Kristallen müssen ähnliche Kopplungsmechanismen zwischen Verzerrungen von verschiedenem Transformationsverhalten aber gerader Parität zur Erklärung der Emission herangezogen werden.

Die starke Abhängigkeit der Druckeffekte von der räumlichen Verteilung der Elektronendichte zwingt uns die Störzentren zusammen mit ihren nächsten Nachbarn in einem Molekülbild zu betrachten. Die Reaktion der Spin-Bahn-Kopplung auf Änderungen der Molekülbindung wird untersucht und es zeigt sich, daß bisher unverstandene Druckeffekte an Tl^+ und In^+ -Störionen durch die Anisotropie der Spin-Bahn-Kopplung im achsialen Kristallfeld erklärt werden können.



10. Literaturverzeichnis

- 1) J.W.v.Goethe;Italienische Reise, Briefe aus Bologna vom 20.Okt.1786
- 2) S.Schnatterly; Phys.Rev. 140 A1364 (1965)
- 3) D.Bimberg,W.Dultz,W.Gebhardt; phys.stat.sol. 31 661 (1969)
- 4) W.Gebhardt,K.H.Maier; phys.stat.sol. 8 303 (1965)
- 5) A.Smakula; Einkristalle, Berlin 1962
- 6) Ch.Uihlein; Diplomarbeit, Frankfurt(Main) 1970
- 7) K.Fußgänger; Dissertation, Frankfurt(Main) 1968
- 8) C.Henry,S.Schnatterly,C.Slichter; Phys.Rev. 137 A602 (1965)
- 9) M.Born,R.Oppenheimer; Ann.Phys. 87 457 (1927)
- 10) M.Tinkham; Group Theory and Quantum Mechanics, New York 1964
- 11) Y.Toyozawa,M.Inoue; J.Phys.Soc.Jap. 21 1663 (1966)
- 12) K.Cho; J.Phys.Soc.Jap. 27 646 (1969)
- 13) K.H.Maier; Dissertation, Frankfurt(Main) 1970
- 14) W.Gebhardt,K.H.Maier; phys.stat.sol. 8 303 (1965)
- 15) D.Bimberg,W.Dultz,K.Fußgänger,W.Gebhardt; Z.Phys. 224 364 (1969)
- 16) D.Bimberg; Diplomarbeit, Frankfurt(Main) 1967
- 17) G.Süßmann; Einführung in die Atomphysik AIII Frankfurt(Main)
- 18) H.Bethe,E.Salpeter; Encyclopedia of Physics,XXXV Berlin 1957
- 19) J.Slichter; Principles of Magnetic Resonance, New York 1963
- 20) A.Misetich,T.Buch; J.Chem.Phys. 41 2524 (1964)
- 21) F.Kneubühl; Phys.Lett.2 163 (1962)
- 22) R.Elliot;Phys.Rev. 96 266 (1954)
- 23) E.Condon,G.Shortley; Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1959
- 24) L.Landau,E.Lifschitz; Lehrbuch der theoretischen Physik III, Berlin 1965
- 25) C.Jørgenson; Progr.Inorg.Chem. 4 102 (1962)
- 26) D.Hartree; Proc.Roy.Soc. A156 45 (1936), 157 490 (1936)
- 27) I.Owen;I.Thornley; Rep.on Progr.Phys. XXIX II 724 (1966)
- 28) W.Dultz,W.Gebhardt; Sol.St.Com. 7 1153 (1969)
- 29) F.Seitz; J.Chem.Phys. 6 150 (1938)
- 30) A.Fukuda; Science of Light 13 64 (1964)
- 31) G.King,J.VanVleck; Phys.Rev. 56 464 (1939)
- 32) D.Dexter; Solid State Physics 6 (1958)



- 33) A.Honma; J.Phys.Soc.Jap. 24 1082 (1968)
- 34) R.Harley, J.Page, C.Walker; Phys.Rev.Let. 23 922 (1969)
- 35) R.Wood, J.Öpik; Phys.Rev. 179 783 (1969)
- 36) R.Eppler, H.Drickamer; J.Phys.Chem.Sol. 15 112 (1960)
- 37) W.Dultz; Diplomarbeit, Frankfurt(Main) 1966
- 38) R.Wood; J.Phys.Chem.Sol. 26 615 (1965)
- 39) T.Mabuchi, A.Fukuda, R.Onaka; Science of Light 15 79 (1966)
- 40) H.Hochheimer; Diplomarbeit, Frankfurt(Main) 1970
- 41) M.Tomura, H.Nishimura, Y.Kawashima; J.Phys.Soc.Jap.
21 2081 (1966)
- 42) V.Gerhardt; private Mitteilung
- 43) M.Spiller, W.Dultz, W.Gebhardt; Color Center Conference
Rom 1968
- 44) V.Grasso, G.Saitta; Phys.Rev.Let. 22 522 (1969)
- 45) U.Giorgianni, V.Grasso, P.Perillo; Phys.Rev.Let. 23 640 (1969)
- 46) A.Sievers; Nato Advanced Study on Elementary Excitations
and their Interactions, Cortina Mat.Sc.C.Report 562
- 47) N.Kristoffel, G.Zavt; Opt.Spectr. 20 373 (1966)
- 48) D.Bimberg, W.Dultz, K.Fußgänger; Phys.Let. 25A 766 (1967)
- 49) G.Süßmann; Einführung in die Quantenmechanik I, Mann-
heim 1963
- 50) G.Koster, J.Dimmock, R.Wheeler, H.Statz; Properties of
the 32 Point Groups Cambridge Mass. 1966
- 51) R.Weber, P.Nette; Phys.Let. 20 493 (1966)
- 52) R.Weber; Phys.Let. 12 311 (1964)
- 53) A.Sievers; Phys.Let. 13 310 (1964)
- 54) W.Gebhardt, E.Mohler; phys.stat.sol. 14 149 (1966),
15 255 (1966)
- 55) W.Dreybrodt, K.Fußgänger; phys.stat.sol. 18 133 (1966)
- 56) W.Dultz; phys.stat.sol. 34 95 (1969)
- 57) R.Sittig; Dissertation, Frankfurt(Main) 1970
- 58) R.Sittig; phys.stat.sol. 34 K189 (1969)
- 59) G.Busse, W.Prettl, L.Genzel; Phys.Let. 27A 438 (1968)
- 60) K.Fußgänger, W.Martienssen, H.Bilz; phys.stat.sol. 12 383 (1966)
- 61) I.Nolt, R.Kirby, R.Alexander, A.Sievers; Phys.Rev. 168 1057 (1968)
- 62) D.Fröhlich, B.Staginus, T.Caps; Sol.St.Com. 6 173 (1968)
- 63) L.Orgel; An Introduction to Transition-Metal Chemi-
stry, London 1966
- 64) T.Keil; Phys.Rev. 140A 601 (1965)



- 65) W.Wilson,R.Hatcher,R.Smoluchowski,G.Dienes; Upon New York 1969
- 66) D.Huhn; private Mitteilung
- 67) S.Kapphan,F.Lüty; Sol.St.Com. 6 907 (1968)
- 68) K.Fußgänger; phys.stat.sol; 34 95 (1969)
- 69) R.Quigley,T.Das; Phys.Rev. 177 1340 (1968)
- 70) L.Orgel; J.Chem.Phys. 23 1924 (1955)
- 71) A.Lever; Inorganic Electronic Spectroscopy Amsterdam 1968
- 72) G.Zhdanov; Crystal Physics, Edinburgh 1965
- 73) A.Niilisk,A.Laisaar; phys.stat.sol. 33 851 (1969)
- 74) C.Ballhausen,H.Gray; Molecular Orbital Theory, New York 1964

Ich danke Herrn Professor Dr.W.Martienssen für die Aufnahme in sein Institut sowie sein stetes Interesse für diese Arbeit. Herrn Professor Dr.W.Gebhardt danke ich für die aufmerksame Betreuung der Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Rat-schläge. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.K.Fußgänger, Herrn K.H.Maier, Herrn R.Sittig, Herrn D.Silber, Herrn V.Gerhardt und Herrn Ch.Uihlein für viele klärende Diskussionen sowie allen Mitgliedern des Instituts für ihre Hilfe.

Diese Arbeit wurde im Sonderforschungsbereich Festkörperspektroskopie mit Mitteln der Deutschen Forschungs-gemeinschaft angefertigt.

Lebenslauf

Ich, Wolfgang Georg Michael Dultz, wurde am 10. Januar 1942 als Sohn des Diplomchemikers, Apothekers und Lebensmittelchemikers Dr. Georg Dultz und seiner Ehefrau Maria, geb. Usselmann in Berlin geboren. Im Sommer 1943 zog meine Mutter mit mir und meiner erst kurz vorher geborenen Schwester wegen der heftigen Luftangriffe auf Berlin nach Münchham, einem Dorf in Niederbayern. Im Herbst 1948 wurde ich in die zweite Klasse der dortigen Volksschule aufgenommen. Da mein Vater eine Stellung bei den Farbwerken Hoechst angenommen hatte, zogen wir im August 1950 nach Frankfurt(Main). Infolge des verschiedenen Schulbeginns in Bayern und Hessen kam ich in der Hostatoschule in Hoechst bereits in die vierte Volksschulklasse. Wegen meiner Jugend wurde ich 1951 nicht zur Aufnahmeprüfung für das Gymnasium zugelassen. Ich besuchte daher noch die fünfte Volksschulklasse. 1952 bestand ich die Aufnahmeprüfung für das Leibniz-Realgymnasium in Höchst, das ich neun Jahre besuchte. 1961 legte ich in Höchst die Reifeprüfung ab. Seit Sommer 1961 studiere ich Physik an der Johann Wolfgang von Goethe Universität in Frankfurt(Main). 1966 legte ich die Diplomhauptprüfung für das Fach Physik ab, nachdem ich meine Diplomarbeit im Physikalischen Institut (Direktor Professor Martienssen) ausgeführt hatte. Seit Sommer 1966 arbeite ich an meiner Dissertation über Schwermetallzentren in Alkalihalogenidkristallen .

Frankfurt(Main) d. 10.4.1970

Wolfgang Dultz

Einleitung

Ich, Wolfgang Georg Michael Bitts, wurde am 20. Januar 1952
als Sohn des Ehepaars Bitts, geb. Bitts und Bitts, geb.
Bitts, in Berlin geboren. Ich bin der einzige Sohn meines Vaters
und meiner Mutter. Ich bin ein geborener Berliner und
bin in Berlin aufgewachsen. Ich habe meine Kindheit und
Jugend in Berlin verbracht. Ich habe meine Schulzeit in
Berlin verbracht. Ich habe meine Ausbildung in Berlin
abgeschlossen. Ich habe meine berufliche Tätigkeit in
Berlin ausgeübt. Ich habe meine Familie in Berlin
gegründet. Ich habe meine Heimat in Berlin gefunden.
Ich bin stolz auf meine Herkunft und meine Heimat.
Ich bin stolz auf meine Familie und meine Freunde.
Ich bin stolz auf meine Stadt und mein Land.
Ich bin stolz auf meine Kultur und meine Sprache.
Ich bin stolz auf meine Geschichte und meine Zukunft.
Ich bin stolz auf meine Identität und meine Werte.
Ich bin stolz auf meine Freiheit und meine Demokratie.
Ich bin stolz auf meine Gerechtigkeit und meine Gleichheit.
Ich bin stolz auf meine Toleranz und meine Vielfalt.
Ich bin stolz auf meine Hoffnung und meine Liebe.
Ich bin stolz auf meine Stärke und meine Weisheit.
Ich bin stolz auf meine Ehre und meine Würde.
Ich bin stolz auf meine Freiheit und meine Demokratie.
Ich bin stolz auf meine Gerechtigkeit und meine Gleichheit.
Ich bin stolz auf meine Toleranz und meine Vielfalt.
Ich bin stolz auf meine Hoffnung und meine Liebe.
Ich bin stolz auf meine Stärke und meine Weisheit.
Ich bin stolz auf meine Ehre und meine Würde.

Wolfgang Bitts
Geburtsdatum: 20.1.1952

